

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

**Imagen directa de la subred aniónica y catiónica de perovskitas
funcionales de Mn por microscopía electrónica con aberración
corregida**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Daniel Gabriel González Merchante

Director

**José M^a González Calbet
M^a Luisa Ruiz González**

Madrid, 2017

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



**Imagen directa de la subred aniónica y
catiónica de perovskitas funcionales de Mn
por microscopía electrónica con aberración
corregida**

DIRECTORES:

Prof. José M^a González Calbet

Dra. M^a Luisa Ruiz González

DANIEL GABRIEL GONZÁLEZ MERCHANTE

MADRID 2016

INDICE

Resumen	10
Summary	11
I. Introducción General	15
I.1. Bibliografía	27
II. Microscopía electrónica	29
II.1. El microscopio electrónico: breve introducción histórica	30
II.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): modos de trabajo, la resolución y las aberraciones	31
II.3.1. CTEM: Imágenes de alta resolución HRTEM	38
II.3.2. STEM: Imágenes de transmisión en modo barrido	44
II.4. Técnicas espectroscópicas asociadas a los microscopios electrónicos de transmisión	56
II.4.1. EDS: aspectos básicos	57
II.4.2. EELS: aspectos básicos	58
II.4.3. Determinación de estados de oxidación de metales de transición mediante EELS	60
II.4.4. Resolución en Energía	63
II.4.5. Calibración de los espectros	65
II.4.6. Modos de adquisición: Espectro-imagen	66

II.4.7. Análisis estadístico de los datos EELS.....	68
II.5. Bibliografía.....	69
III. Evidencia Experimental del Modelo Atractor de Huecos.....	73
III.1. Introducción.....	74
III.2. Síntesis del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.10$ y 0.5).....	78
III.2.1. Análisis composicional.....	79
III.2.1.1. Composición catiónica.....	79
III.2.1.2. Composición aniónica.....	82
III.3. Caracterización estructural.....	83
III.3.1. Difracción de RX.....	83
III.3.2. Difracción de electrones SAED.....	85
III.3.3. Caracterización con resolución atómica.....	86
III.3.3.1. Imágenes HAADF.....	86
III.3.3.2. Espectro-imagen.....	92
III.3.3.3. Estudio del estado de oxidación de Mn.....	97
III.3.3.3.1. A partir del borde $L_{2,3}$ del Mn.....	97
III.3.3.3.2. A partir del borde K del O.....	105
III.4. Conclusiones.....	112

III.5. Bibliografía.....	114
IV. Estudio Estructural con Resolución Atómica del sistema (La_{1-x}Sr_x)_zMnO_{2.5}.....	117
IV.1. Introducción.....	118
IV.2. Síntesis de (La _{1-x} Sr _x) _z MnO _{2.5}	123
IV.2.1. Síntesis de las fases de partida con la subred aniónica completa.....	123
IV.2.2. Síntesis de la fase reducida.....	123
IV.2.3. Análisis composicional.....	125
IV.2.3.1. Determinación de la composición catiónica....	125
IV.2.3.2. Determinación de la composición aniónica.....	125
IV.3. Caracterización microestructural mediante microscopía electrónica y técnicas espectroscópicas asociadas.....	128
IV.3.1. SAED.....	128
IV.3.2. HRTEM.....	130
IV.3.3. STEM-HAADF en el microscopio 300FEG.....	137
IV.3.4. Microscopia electrónica con resolución atómica.....	143
IV.4. Propiedades eléctricas y magnéticas.....	152
IV.5. Conclusiones.....	155

IV.6. Bibliografía.....	157
V. Nuevas fases Ruddlesden-Popper deficientes en oxígeno.....	159
V.1. Introducción.....	160
V.2. Síntesis de los materiales.....	168
V.2.1. Síntesis de los términos $n=2$ con la subred aniónica completa: $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$	168
V.2.2. Análisis composicional.....	171
V.2.2.1. Determinación de la composición catiónica.....	171
V.2.2.2. Determinación del contenido en oxígeno.....	173
V.2.3. Síntesis de fases reducidas:	
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$	175
V.3. Caracaterización estructural del sistema.....	181
V.3.1. Difracción de RX.....	181
V.3.2. DIFRACCIÓN DE NEUTRONES (DN).....	183
V.3.3. SAED y HREM.....	191
V.3.4. Microscopia electrónica con resolución atómica.....	202
V.3.5. Propiedades eléctricas y magnéticas.....	212
V.4. Caracterización estructural del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$	217

V.4.1. Difracción de RX.....	217
V.4.2. Difracción de neutrones y microscopia electrónica de transmisión (SAED y HREM).....	220
4.1.1. SAED y HREM.....	223
V.4.3. Microscopia electrónica con resolución atómica.....	243
V.4.4. Propiedades eléctricas y magnéticas.....	254
V.5. Conclusiones.....	257
V.6. Bibliografía.....	259
 VI. CONCLUSIONES GENERALES.....	265
 ANEXO-I.....	269
Anexo-I.1. Resumen de técnicas de caracterización composicional utilizadas.....	270
A-I.1.1. Técnicas de caracterización composición catiónica.....	270
A-I.1.2. Técnicas de caracterización composición aniónica.....	270
Anexo-I.2. Resumen de técnicas de caracterización estructural: Difracción de rayos X y Difracción de Neutrones.....	271
Anexo-I.3. Resumen microscopios electrónicos utilizados.....	273
Anexo-I.3.1. Resumen de condiciones de trabajo utilizadas en el microscopio JEOL JEM ARM 200CFEG en esta tesis.....	274

RESUMEN

Resumen

Los óxidos fuertemente correlacionados constituyen una de las áreas de investigación más exploradas, en las dos últimas décadas, para el desarrollo de materiales funcionales avanzados. Entre ellos cabe destacar el enorme interés despertado por óxidos mixtos de manganeso con estructura derivada del tipo perovskita ABO_3 (A=metal alcalino o alcalino-térreo o lantánido; B=metal de transición), como consecuencia de sus atractivas propiedades magnéticas y de transporte que son la base de muchas aplicaciones tecnológicas, como su empleo en los cabezales de lectura de discos de grabación magnética.

Como en otros sistemas ABO_3 , la enorme flexibilidad del tipo estructural perovskita permite acomodar variaciones de composición tanto en la subred aniónica como en la catiónica en estos óxidos de manganeso, $Ln_{1-x}AT_xMnO_{3-\delta}$, Ln= lantánido y AT=alcalinotérreo), sin que se desmorone la estructura. Además, también es posible combinar los bloques tipo perovskita con otras unidades estructurales, como son los bloques tipo cloruro sódico, para dar lugar a la formación de fases pertenecientes a la serie homóloga de Ruddlesden-Popper $AO(ABO_3)_n$, como por ejemplo, el sistema con $n=2$, $Ln_{2-2x}AT_{1+2x}Mn_2O_7$. En cualquiera de estos sistemas, la sustitución de un catión lantánido por otro alcalinotérreo conduce a la modificación del estado de oxidación del Mn y, por tanto, a cambios en la estructura electrónica del compuesto. La coexistencia de Mn^{3+} y Mn^{4+} da lugar a la aparición de las denominadas interacciones de doble canje entre el Mn^{3+} y el Mn^{4+} a través de un oxígeno común.

En estos sistemas, el comportamiento magnetorresistente puede entenderse sobre la base de la coexistencia y competición de distintas fases eléctricas y magnéticas en la escala nanométrica. Sin embargo, resulta sorprendente la escasa mención en la bibliografía del posible origen químico de estos fenómenos. Además, la interpretación de las propiedades en estos óxidos se ha hecho tradicionalmente en función de medidas macroscópicas y no a partir de la imagen directa de la distribución real de los elementos en los sólidos. En este sentido, a pesar de que la microscopia electrónica comenzó su andadura en los años 30, ha sido necesario superar numerosas dificultades técnicas hasta el desarrollo de los correctores de aberración que permiten obtener información de la estructura cristalográfica,

composición y estructura electrónica con resolución atómica y, por tanto, entender las propiedades de los materiales con un nivel de precisión sin precedentes.

En este contexto, el objetivo de esta tesis doctoral se ha dirigido a:

i) Demostrar el origen químico de la segregación de fases en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ y 0.5).

ii) Estudiar los mecanismos por los que se acomodan distintas variaciones de composición en dos sistemas de óxidos de manganeso:

- Acomodación de vacantes catiónicas y aniónicas en un óxido derivado la perovskita de composición $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_{2.5}$.

- Acomodación de vacantes aniónicas en fases Ruddlesden-Popper $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Para ello, se han utilizado técnicas de difracción de rayos X, neutrones y microscopia electrónica, con especial énfasis en la microscopia electrónica con aberración corregida en sonda y en la espectroscopía EELS. Dicho estudio ha dado lugar a la visualización, con resolución atómica, de distintos fenómenos de orden-desorden, en los materiales estudiados, permitiendo una explicación racional de sus propiedades en base a su cristalografía

Summary

Since the two last decades, strongly correlated oxides constitute one of the most prominent research areas for the development of functional advanced materials. Among them, it is worth mentioning the enormous interest devoted to mixed oxide manganese oxides related to the perovskite ABO_3 structural type (A=alkaline or alkaline-earth or lanthanide; B=transition metal), as a consequence of their outstanding magnetic and electric properties that make them candidate for many technological applications as, for example, their implementation in the hard disk heads for magnetic recording.

The general broad scale flexibility of the ABO_3 structural type allows the accommodation of compositional changes either at the anionic or cationic sublattices in these $Ln_{1-x}AT_xMnO_{3-\delta}$, Ln =lanthanide and AT =alkaline-earth) manganese oxides without dramatic changes in the structure. Even more, it is also possible to combine perovskite structural blocks with other structural unities, as happens with the rock-salt ones, in order to give rise to the formation of phases belonging to the Ruddlesden-Popper homologous series $AO(ABO_3)_n$. An interesting example is the $Ln_{2-2x}AT_{1+2x}Mn_2O_7$, $n=2$ term. In all these systems, the substitution of an AT cation for a lanthanide one modifies the Mn oxidation state and then changes in the electronic structure of the oxide are induced. The coexistence of Mn^{3+} and Mn^{4+} is responsible for the appearance of the so called double exchange interaction between Mn^{3+} and Mn^{4+} through shared oxygen.

The coexistence and competence of different nanometric electric and magnetic phases is the basis for the understanding of the magnetoresistant behaviour of these systems. Nevertheless, it is surprising the lack of research devoted to the possible chemical origin of these phenomena. Furthermore, the properties interpretation of these oxides has been traditionally done as a function of macroscopic measurements rather than from the direct imaging of the real element distribution in the solids. In this sense, it is worth mentioning that in spite of the fact that electron microscopy started in the 30's, it has been necessary to get over many technical difficulties for the development of the aberration correctors that nowadays allow obtaining different kind of information: crystallographic structure, composition and electronic structure and, then, understanding the materials properties with an unprecedented level of precision. In this landscape, the objective of this doctoral thesis is devoted to:

- i) Prove the chemical origin of the phase segregation in the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ and 0.5) system.
- ii) Study the mechanisms that two systems of manganese oxides use to accommodate different compositional variations:
 - Anionic and cationic vacancies in an oxide related to the $(La_{1-x}Sr_x)_zMnO_{2.5}$ composition.

- Anionic vacancies in Ruddlesden-Popper $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ phases.

To deal with this purpose, a combination of X ray and neutron diffraction together with electron transmission electron microscopy techniques have been used. Especial emphasis has been devoted to the aberration probe electron microscopy and EELS spectroscopy. This study has allowed the visualization, with atomic resolution, of different order-disorder phenomena in the above mentioned materials, providing a rational understanding of their behaviour on the basis of their crystal and chemical behavior.

I. INTRODUCCIÓN GENERAL

I. Introducción General

La forma de obtener información composicional, estructural y electrónica de la materia ha experimentado un extraordinario impulso de la mano de los recientes avances en las técnicas relacionadas con la microscopía electrónica. Los desarrollos recientes en la óptica electrónica, a través de correctores de aberración, nuevas fuentes de emisión y espectrómetros de última generación han hecho posible la obtención simultánea de imágenes directas y espectroscópicas con resoluciones que superan la barrera del Ångstrom, ofreciendo una oportunidad única para explorar los materiales funcionales con una sensibilidad sin precedentes. En estos años recientes, la puesta a punto de esta nueva tecnología óptica ha permitido la obtención de imágenes directas de la estructura de un sólido e información de su composición, a través de técnicas espectroscópicas asociadas a la microscopía electrónica, con resolución espacial del orden de 0.5 Å .^[1-4] De la mano de estos avances, las técnicas experimentales con capacidad de análisis a escala atómica y en el espacio real se hacen imprescindibles en la correcta y completa caracterización de los sólidos. En este sentido, la microscopía electrónica de transmisión-barrido (STEM) utilizando detectores anulares de alto ángulo (HAADF) y anulares de campo claro (ABF) combinada con la espectroscopía EELS supone una sinergia sin precedentes en la caracterización de los óxidos funcionales.

Esta nueva generación de microscopios electrónicos dotados de correctores de aberración esférica permite, incluso, la observación directa de los elementos más ligeros del sistema periódico, algo que no es posible alcanzar con otras técnicas (Figura I.1). Con estas nuevas tecnologías se abre una oportunidad única para abordar la relación entre la estructura y las propiedades a un nivel hasta ahora inaccesible para comprender el origen y comportamiento de las propiedades de los materiales.

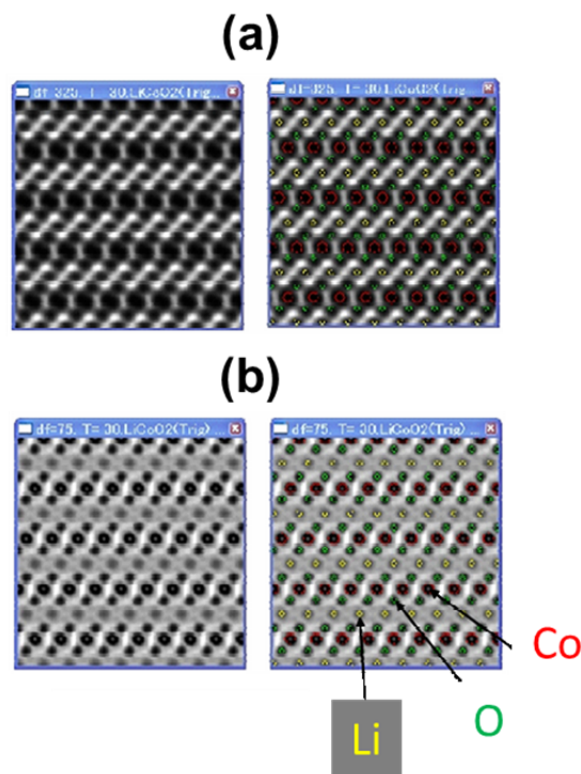


Figura I.1.- Imágenes del óxido LiCoO_2 obtenidas en un microscopio JEOL ARM 300 cFEG (a) Sin corrección de aberración. La imágenes, derecha e izquierda son idénticas, pero en la de la derecha se superponen las posiciones atómicas en las que deberían estar los átomos de Li, Co y O; (b) con corrector de aberración en la lente de objetivo. Los átomos de Li, Co y O son visibles. En la imagen de la derecha se identifican las posiciones.

En este contexto, para obtener resolución atómica en un microscopio electrónico, tanto en términos de imagen como de análisis, se requiere una sonda electrónica más pequeña que el tamaño de un átomo y suficientemente intensa como para poder proporcionar una señal que permita la obtención de un espectro por pérdida de energía de los electrones de manera relativamente rápida. El tamaño del haz y su corriente vienen determinados por el intervalo de ángulos útiles que contribuyen a la sonda máxima y por la intensidad de la fuente de electrones. Como resultado de las aberraciones de las lentes, ese intervalo angular en los microscopios convencionales es muy restringido, conduciendo a tamaños del haz que son 100 veces mayor que la longitud de onda de los electrones. Corrigiendo estas aberraciones, el intervalo angular se puede ampliar, mejorando significativamente la resolución espacial hasta el nivel sub-Å. Esta resolución espacial combinada con la posibilidad de analizar áreas incluso más pequeñas está

siendo ya utilizada para conocer los sólidos con resolución atómica y ayudará a desarrollar su potencial tecnológico.

Los beneficios que ofrece la impresionante disminución de las aberraciones están empezando a ser explotados con éxito en el estudio del enlace metal-oxígeno. Efectivamente, las vacantes aniónicas y los enlaces metal-oxígeno juegan un papel primordial en el comportamiento de un amplio abanico de materiales funcionales avanzados basados en óxidos mixtos tales como los superconductores, magnetorresistentes, conductores iónicos, catalizadores... La mayoría de las estructuras de estos óxidos está formada por un esqueleto de poliedros metal-oxígeno en los que se pueden acomodar iones de diferente tamaño. El beneficio final que se obtiene en una imagen obtenida con un microscopio electrónico con aberración corregida consiste en resolver a nivel atómico las columnas individuales de cationes y de iones oxígeno. Bajo estas circunstancias se puede visualizar átomos aislados, comprender la coordinación atómica, analizar la densidad de vacantes, determinar estructuras electrónicas así como caracterizar defectos locales e inhomogeneidades composicionales y estructurales que no pueden caracterizarse por otras técnicas. La posibilidad de analizar químicamente áreas tan pequeñas como las que corresponden a una columna de átomos así como el análisis de los estados de oxidación y entornos de coordinación metal-oxígeno convierte a esta técnica en indispensable para la caracterización a escala atómica de dispositivos constituidos por óxidos complejos de metales de transición.

Los óxidos de los metales de transición constituyen una cantera fascinante para el estudio de las correlaciones electrónicas ya que los electrones *s* de estos metales se transfieren a los iones oxígeno, mientras que los electrones *d*, fuertemente correlacionados, que permanecen, determinan sus propiedades físicas tales como magnetismo, superconductividad, transporte eléctrico, conductividad térmica... Esto da lugar a una enorme variedad de fenómenos que incluyen transiciones metal-aislante, orden de cargas, de orbital, de spin, etc. En estos últimos años se ha desarrollado una efervescente actividad para controlar estos fenómenos y crear nuevos dispositivos basados en óxidos de metales de transición, desarrollando diferentes estrategias como el crecimiento de heteroestructuras de óxidos, la introducción de vacantes catiónicas o la manipulación de la subred aniónica

oxígeno, de forma que se consiguen sistemas en los que pueden coexistir diferentes funcionalidades. Este último aspecto merece particular atención ya que los defectos aniónicos y catiónicos pueden jugar un papel primordial en el desarrollo o mejora de un determinado comportamiento funcional de un óxido avanzado. Este papel se ha puesto de manifiesto ampliamente en sistemas fuertemente correlacionados, como los llamados superconductores de cobre de alta temperatura y los óxidos mixtos de manganeso derivados del tipo estructural perovskita que presentan magnetorresistencia colosal y en los que la dimensionalidad estructural y sutiles cambios en la composición influyen en gran medida en sus propiedades funcionales. Así, el desarrollo de nuevos métodos de síntesis y de potentes técnicas de caracterización deben contribuir a un mayor control en la concentración, localización y distribución de las variaciones de composición en ambas subredes.^[5]

Efectivamente, la creciente demanda de óxidos de los metales de transición para su uso, entre otros, en dispositivos eléctricos y magnéticos pone de manifiesto la necesidad de un estudio profundo de sus propiedades fundamentales y, al mismo tiempo, del desarrollo de estrategias de síntesis adecuadas para su obtención con el tamaño y forma deseados. El control de las subredes aniónica y catiónica y de los defectos estructurales resulta fundamental para comprender las propiedades intrínsecas de los óxidos funcionales y su explotación tecnológica. La mejora de las citadas propiedades de los óxidos funcionales a través de la ingeniería de oxígeno y del control de las variaciones de composición y la dimensionalidad estructural es uno de los retos actuales de la química de materiales.

Un elevado número de óxidos inorgánicos presentan dos características fundamentales: deficiencia aniónica y cationes capaces de adoptar estados de oxidación mixtos y diferentes entornos de coordinación. La modificación racional de las mismas permite el control de las propiedades físico-químicas dando lugar a la posibilidad de fabricar dispositivos inteligentes. La ingeniería de oxígeno, término acuñado para describir las técnicas que permiten controlar y determinar con precisión el contenido de oxígeno, es una herramienta cada vez más utilizada para el diseño de nuevos óxidos funcionales y desarrollo de nuevas superestructuras con mejores prestaciones y puede ser de particular importancia

en aplicaciones derivadas de la movilidad de oxígeno y/o del comportamiento *redox* en óxidos mixtos, lo que ha jugado un papel primordial en el control de las propiedades de óxidos fuertemente correlacionados. Particular atención se ha prestado al control de la deficiencia de oxígeno y de los estados de oxidación de metales de transición en materiales derivados del tipo estructural perovskita. La mayoría de estos estudios se dirigen al control de la subred aniónica bajo atmósferas reductoras y condiciones de síntesis suficientemente suaves como para permitir la generación de nuevas fases que conservan la matriz reticular bi- o tridimensional. Estas reacciones son topotácticas ya que la reactividad y naturaleza del producto de la reacción vienen determinadas por la estructura cristalina del material de partida. Este requisito experimental, temperatura moderada del proceso de reducción, proporciona la energía térmica suficiente para favorecer la difusión de los iones oxígeno en la subred catiónica que permanece prácticamente inalterable, conduciendo a la estabilización de estados de oxidación bajos y, en ocasiones, a poliedros inusuales de oxígeno entorno al catión. Esta continua necesidad en la mejora de las propiedades de los materiales para satisfacer los retos que impone la sociedad del bienestar, combinada con el hecho conocido de que tales propiedades vienen determinadas por la respuesta a nivel atómico, justifica la necesidad de caracterizar los sólidos funcionales con la mayor resolución posible.

El enorme interés que han despertado los óxidos mixtos de manganeso con magnetorresistencia colosal (MRC) ha dado lugar a numerosos estudios dirigidos a estudiar la influencia de las variaciones de composición no solo en la subred aniónica sino también en la subred catiónica de la estructura tipo perovskita ABO_3 que presentan la mayoría de estos materiales. El sistema más estudiado con estas características tiene la composición general $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (Ln =lantánido; AT =alcalinotérreo) donde el Mn ocupa el centro de octaedros MnO_6 que comparten vértices en las tres direcciones del espacio y los lantánidos y alcalinotérreos ocupan el hueco cubooctaédrico central de la estructura perovskita que se representa en la figura I.2. Su interés como es sabido, reside en su extraordinario valor de magnetorresistencia, es decir, la variación que experimenta la resistencia eléctrica como consecuencia de un campo en su estado de imanación cuando se

aplica un campo magnético externo. Cuando se descubrió que su resistencia podía disminuir hasta seis órdenes de magnitud^[6] al aplicar dicho campo, este fenómeno recibió el nombre de MRC.

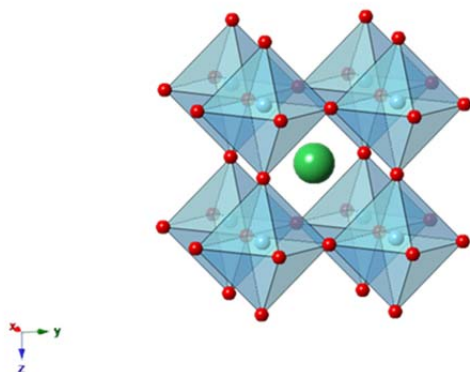


Figura I.2.-. Representación esquemática de la estructura tipo perovskita cúbica ABO₃ constituida por octaedros [BO₆]_o que comparten vértices. En el centro del hueco cubo octaédrico se sitúa el catión A.

El hecho más destacado de estos materiales, de acuerdo con amplia evidencia experimental, es que estos óxidos presentan una acusada tendencia a la separación de fases, de forma que pueden coexistir para un mismo valor de x, dominios ferromagnéticos (FM) y metálicos (M) con otros antiferromagnéticos (AFM) y aislantes (I) en los que, a su vez, puede haber orden de cargas y orbital.^[6-9] Los diagramas de fases eléctricas y magnéticas más representativos de este sistema^[10,11] muestran, efectivamente, la coexistencia de fases magnéticas para una misma composición en muestras que, con los datos experimentales utilizados, se consideran químicamente homogéneas. Comprender el origen y la naturaleza de la separación de fases es una cuestión fundamental de la química y la física del estado sólido que, con la información que en la actualidad proporciona la microscopía con aberración corregida, se abordará en el capítulo III de esta memoria para determinar su origen químico.

En un intento de explicar la correlación poco frecuente que existe entre el magnetismo y las propiedades de transporte, Zenner introdujo el mecanismo de doble canje.^[12,13] Este modelo considera que un electrón e_g del Mn³⁺, que posee la misma orientación que sus electrones t_{2g} , puede saltar a una vacante electrónica vacía de un ion Mn⁴⁺ contiguo, solo si las orientaciones relativas de los espines de

los electrones t_{2g} de ambos cationes es la misma (figura I.3). Esta imagen describe el origen del FM en estas manganitas y muestra la correlación entre conductividad y FM.

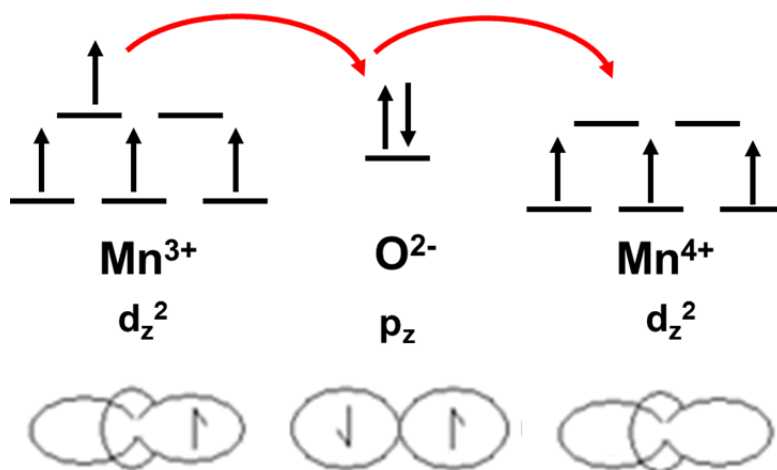


Figura I.3.- Representación esquemática del mecanismo de doble canje $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ propuesto por Zener.

De acuerdo con la información suministrada por los citados diagramas de fases de este sistema, el contenido en Mn^{4+} es el responsable de su comportamiento y de acuerdo con su composición química dicho contenido depende del valor de x . Sin embargo, ese estado de oxidación del manganeso se puede modificar por otros procedimientos:

- Introduciendo vacantes aniónicas, con el considerable efecto que esto debe ejercer en el comportamiento FM al eliminar iones oxígeno que impidan las interacciones de doble canje.

- Introduciendo vacantes catiónicas que permiten controlar el contenido en Mn^{4+} independientemente de la concentración de alcalinotérreo (x).

En el capítulo IV nuestros estudios se han dirigido a explorar el efecto de la variación composicional tanto en la subred catiónica como en la aniónica y una exhaustiva caracterización microestructural y su influencia en el comportamiento eléctrico y magnético. Efectivamente, la generación controlada de vacantes catiónicas, $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_z\text{MnO}_3$ ha permitido obtener materiales con diferentes propiedades a pesar de tener idéntica concentración de Mn^{4+} y Mn^{3+} .^[14,15] Así, la

introducción de vacantes catiónicas en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ permite suprimir el estado de orden de cargas e inducir ferromagnetismo (FM) en compuestos con $\text{Mn}^{4+}=0.5$.^[16] Más aún, sustituyendo parcialmente la concentración de Ca por Sr, $[\text{La}_{1-x}(\text{Ca,Sr})_x]_z\text{MnO}_3$, se han logrado obtener nuevas manganitas FM y M con MRC a temperatura ambiente.^[17] Para explicar las peculiares propiedades magnéticas y eléctricas de estos sistemas se ha propuesto un modelo atractor de huecos, en el que se plantea la formación de *clusters* nanométricos en los que el metal alcalinotérreo atrae al Mn^{4+} y el lantánido al Mn^{3+} .^[15,18]

Las propiedades de estos óxidos también pueden modificarse mediante variaciones de composición de la subred aniónica, obteniéndose así una fase de composición $\text{La}_{0.5}\text{AT}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$, donde el orden de las vacantes aniónicas conduce a una estructura tipo brownmillerita que presenta magnetorresistencia (MR) del 80%.^[19] La estructura tipo brownmillerita es una superestructura de la perovskita en la que capas de octaedros MnO_6 alternan ordenadamente con capas de tetraedros MnO_4 (Figura I.4). Dada la configuración estructural de este compuesto, la magnetorresistencia puede tener su origen en el mecanismo de doble canje dentro de las capas octaédricas o en el efecto túnel entre ellas a través de capas tetraédricas. Si pocos compuestos con estructura brownmillerita exhiben comportamiento FM, menos aún son capaces de manifestar fenómenos de magnetotransporte.

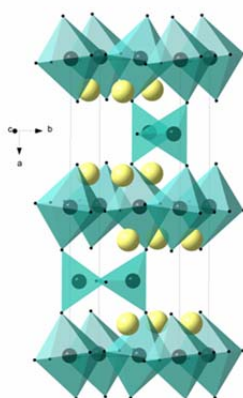


Figura I.4.- Representación esquemática de la estructura tipo brownmillerita $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$. En dicha estructura alternan, de forma ordenada, a lo largo del eje largo capas de octaedros, $[\text{BO}_6]_o$ con capas de tetraedros $[\text{BO}_4]_t$, entre las que se sitúan los cationes A.

El $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$ es el único compuesto con estructura brownmillerita donde capas octaédricas y tetraédricas de Mn muestran MR. Dado que la introducción de vacantes catiónicas mejora el comportamiento magnetorresistente del sistema con la subred aniónica completa en este capítulo IV se abordará el estudio de la influencia de las variaciones de composición en la subred catiónica en el tipo estructural brownmillerita. En este sentido, la resolución atómica que proporciona la microscopía con aberración corregida es crucial para poder identificar columna a columna atómica, no solo su composición elemental sino el estado de oxidación del metal de transición correspondiente y así poder empujar los límites de información hasta ahora accesibles por la microscopía convencional en beneficio del entendimiento de las propiedades del material.

El confinamiento de las interacciones FM en sus capas octaédricas permite, de manera análoga a los óxidos pertenecientes a la serie homóloga de Ruddlesden-Popper (RP) con fórmula general $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, proponer un carácter bidimensional a sus propiedades magnéticas, eléctricas y de magnetotransporte. Las fases RP, constituyen un sistema de multicapas naturales constituidas por n capas perovskita ABO_3 separadas por una capa AO (estructura tipo NaCl) (figura I. 5) que presentan una gran variedad de propiedades magnéticas, eléctricas, dieléctricas, catalíticas, etc. Por lo general, estos materiales presentan gran número de defectos, debido al intercrecimiento desordenado de los bloques constituyentes, lo que origina una difícil correlación entre la composición, estructura y propiedades de los mismos. En los últimos años, el desarrollo de la técnica MBE (*molecular beam epitaxy*) para óxidos ha permitido crecer epitaxias de gran calidad de estos óxidos lo que sin duda ha permitido avanzar en el estudio de las propiedades de los mismos. Sin embargo, se trata de procedimientos de síntesis costosos y técnicamente complicados que no siempre conducen a las propiedades deseadas.

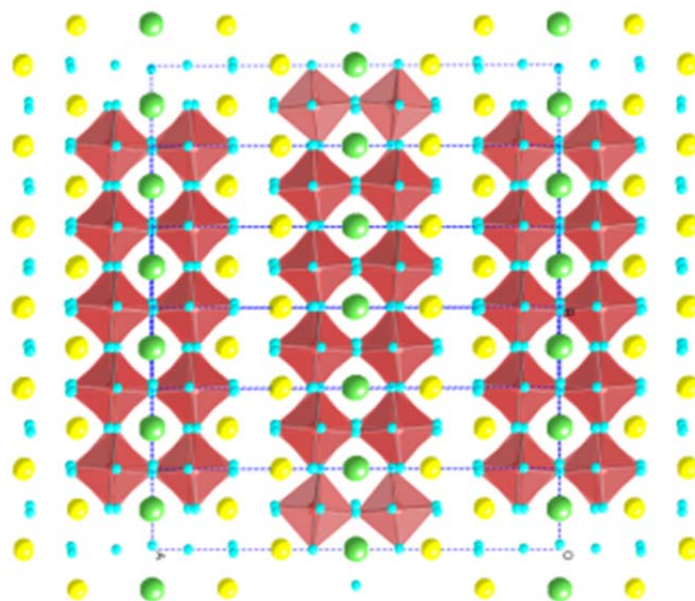


Figura. I.5.- Representación esquemática del término $n=2$ de la serie homóloga $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ de Ruddlesden-Popper en el que dos capas perovskita alternan con una cloruro sódico.

En los últimos años, uno de los sistemas con estructura RP más estudiados ha sido, sin duda, el término $n=2$ $\text{Ln}_{2-2x}\text{AT}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ que presenta MRC debido al comportamiento magnetorresistente en las capas tipo perovskita pero también al mecanismo de MR túnel entre capas perovskita a través de las tipo NaCl aislantes que las separan. El estudio de este sistema ha puesto de manifiesto un rico y complejo diagrama de fases al variar el valor de x y el tamaño del catión alcalinotérreo. A pesar de ello, resulta sorprendente la ausencia casi total de trabajos relacionados con la influencia del contenido de oxígeno en las propiedades de estos sistemas, más aun cuando es ampliamente conocido que la sustitución de Mn por Cu conduce a materiales superconductores en los que la subred catiónica no está completa ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$).^[20] En este contexto, en el capítulo V nuestro objetivo consiste en estudiar de manera controlada la no estequiometría en la subred aniónica de estas fases RP de manganeso con el fin de estabilizar compuestos con distinto contenido en oxígeno y, por tanto, distintos estados de oxidación del manganeso que junto con la distribución ordenada o desordenada de las posiciones oxígeno sin ocupar puedan conducir a nuevos comportamientos eléctricos y magnéticos.

A partir de una estrategia común, nuestro objetivo se dirige a la síntesis de nuevos óxidos avanzados sobre la base de que solo un exhaustivo control de su

composición y conocimiento estructural a nivel atómico puede conducir a la mejora de la funcionalidad y al desarrollo de dispositivos más eficaces. A lo largo de este trabajo se utilizarán, en general, técnicas propias de la llamada ingeniería de oxígeno para controlar y determinar con precisión su contenido, movilidad y comportamiento redox para el diseño de nuevos óxidos funcionales y desarrollo de nuevas superestructuras con mejores prestaciones. De esta forma se sientan las bases para establecer la influencia de las variaciones de composición y estructura en sus propiedades. Para ello se hace necesario un profundo conocimiento estructural que se realizará a través de la información que proporcionan las nuevas técnicas avanzadas de microscopia electrónica con aberración corregida que permiten obtener información estructural y composicional con resolución atómica e incluso la imagen directa de los elementos más ligeros. Una descripción del estado del arte de estas nuevas técnicas de microscopia con aberración corregida se realiza en el próximo capítulo.

I.1. Bibliografía

- [1] M. Varela, M. P. Oxley, W. Luo, J. Tao, M. Watanabe, A. R. Lupini, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, *Phys. Rev. B* 79, 085117 1 **(2009)**.
- [2] M. D. Rossell, Q. M. Ramasse, S. D. Findlay, F. Rechberger, R. Erni, M. Niederberger, *ACS Nano* 6(8), 7077 **(2012)**.
- [3] L. Xin, M. Xiaohua, S. Dong, L. Lei, R. Chisnell, SP. Ong, C. Hailong, A. Toumar, J. C. Idrobo, L. Yuechuan, J. Bai, F. Wang, J. W. Lynn, Y. S. Lee, G. Ceder, *Nature Materials* 13, 586 **(2014)**.
- [4] S. Farokhipoor, C. Magén, S. Venkatesan, J. Íñiguez, C. J. M. Daumont, D. Rubí, E. Snoeck, M. Mostovoy, C. de Graaf, A. Müller, M. Döblinger, C. Scheu, B. Noheda, *Nature* 515, 382, **(2014)**.
- [5] S. V. Kalinin, N. A. Spaldin, *Science* 341, 858 **(2013)**.
- [6] C. -W. Cheong, H. Y. Hwang, en *Colossal Magnetoresistance Oxides*, editado por Y. Tokura, *Advances in Condensed Matter Science*, vol. 2, Singapore **(2000)**.
- [7] E. Dagotto, *Solid State Science*, Ed. Springer, Berlin, **(2003)**.
- [8] L. P. Gorkov, V. Z. Kresin, *Phys. Reports*, 400, 149, **(2004)**.
- [9] Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* 69, 979, **(2006)**.
- [10] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3336, **(1995)**.
- [11] A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto *Science*, 283, 2034, **(1999)**.
- [12] C. Zenner, *Phys. Rev.* 81, 440, **(1951)**.
- [13] C. Zenner, *Phys. Rev.* 82, 403, **(1951)**.
- [14] E. Herrero, J. Alonso, J. L. Martínez, M. Vallet-Regí, J. M. González-Calbet, *Chem. Mat.* 12, 1060, **(2000)**.

- [15] J. Alonso, E. Herrero, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, J. L. Martínez, J. M. Rojo, A. Hernando, *Phys. Rev. B* 62, 11328 **(2000)**.
- [16] J. Alonso, A. Arroyo, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, J. L. Martínez, J. M. Rojo, A. Hernando, *Phys. Rev. B* 64, 172410 **(2001)**.
- [17] J. M. Alonso-Rodríguez, J. M. González-Calbet, R. Cortes-Gil, A. Arroyo-Puente, M. Vallet Regí, A. Hernando-Grande, M. A. García García-Tuñón, J. Calvo Robledo, J. M. González Fernández, Patente nº PCT/ES2006/000596 **(2007)**.
- [18] J. Alonso, A. Arroyo, J. M. González-Calbet, A. Hernando, J. M. Rojo, M. Vallet, *Chem. Mater.* 15, 2864, **(2003)**.
- [19] R. Cortes-Gil, M. L. Ruiz-González, J. M. Alonso, M. García-Hernández, A. Hernando, M. Vallet-Regi, J. M. González-Calbet, *Chem. Eur. J.* 17, 2709 **(2011)**.
- [20] V. Caignaert, N. Nguyen, B. Raveau, *Mater. Res. Bull* 25, 199 **(1990)**.

II. Microscopía electrónica

II.1. El microscopio electrónico: breve introducción histórica

El descubrimiento de la microscopia óptica a finales del siglo XVI abrió un nuevo mundo para el ojo humano y dio lugar al desarrollo de una de las herramientas más importantes en el campo de las ciencias de la vida. En 1873, Erns Abbe^[1] demostró, por medio de la ecuación $d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$ que la resolución del microscopio óptico estaba limitada, entre otros factores, por la longitud de onda de la luz visible, 0.2 μm . Para aumentar esta resolución y, de esta forma, poder profundizar en el conocimiento de la materia se hacía imprescindible la utilización de fuentes de luz con menor longitud de onda. El descubrimiento del electrón^[2] (Thompson, 1897) y la hipótesis “dualidad onda-partícula” de De Broglie^[3] en 1925 sentaron las bases de lo que iba a ser el desarrollo del microscopio electrónico y, por tanto, la posibilidad de visualizar objetos más pequeños.

En 1927, Davisson y Germer^[4] verificaron la hipótesis de De Broglie al observar que cuando un haz de electrones incide sobre una lámina metálica se produce el fenómeno de difracción. Es decir, el electrón se comportaba como partícula y como onda. El uso de electrones acelerados permitía expandir el límite de la resolución que hasta la fecha podía obtenerse con la luz visible. Además, en esta época Hans Buch^[5] sugirió la posibilidad de utilizar campos magnéticos para focalizar o dirigir un haz de electrones, de la misma forma que las lentes de vidrio dirigían la luz en un microscopio óptico. Todos estos estudios llevaron a Ernst Ruska (premio Nobel de física en 1986) y Max Knoll a la construcción del primer microscopio electrónico en 1931^[6], utilizando un filamento de W, como fuente de emisión de electrones, y lentes magnéticas de simetría rotacional para enfocar los electrones.

Desde entonces la microscopia electrónica ha evolucionado aumentando los límites de la resolución gracias a la combinación de las mejoras técnicas en la instrumentación (fuentes de emisión, óptica, voltajes de aceleración...), de las técnicas de procesamiento de datos, que permiten mejorar la resolución de las imágenes una vez adquiridas y, en la última década, de la mano del avance de la electrónica con el desarrollo de los correctores de aberración y nuevos métodos de adquisición ultrarrápidos que conducen a información estructural sub-Årmstrong en tiempos muy cortos.^[7] Todos estos aspectos se abordarán en este capítulo.

II.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): modos de trabajo, la resolución y las aberraciones

La microscopia electrónica constituye una de las técnicas más atractivas para entender la estructura de los materiales ya que proporciona imágenes directas de los mismos. Desde las primeras imágenes obtenidas en los años 30, con resolución en torno a $1\ \mu\text{m}$ (figura 1a), hasta la resolución atómica accesible hoy en día (figura 1b), la microscopia electrónica ha demostrado ser una de las técnicas más versátiles para obtener una amplia información físico-química de los materiales: composición química, estructura, enlace, estado de oxidación de los elementos presentes, superficie...que se puede conseguir a través de los distintos modos de trabajo que utiliza y con el uso complementario de técnicas espectroscópicas asociadas.

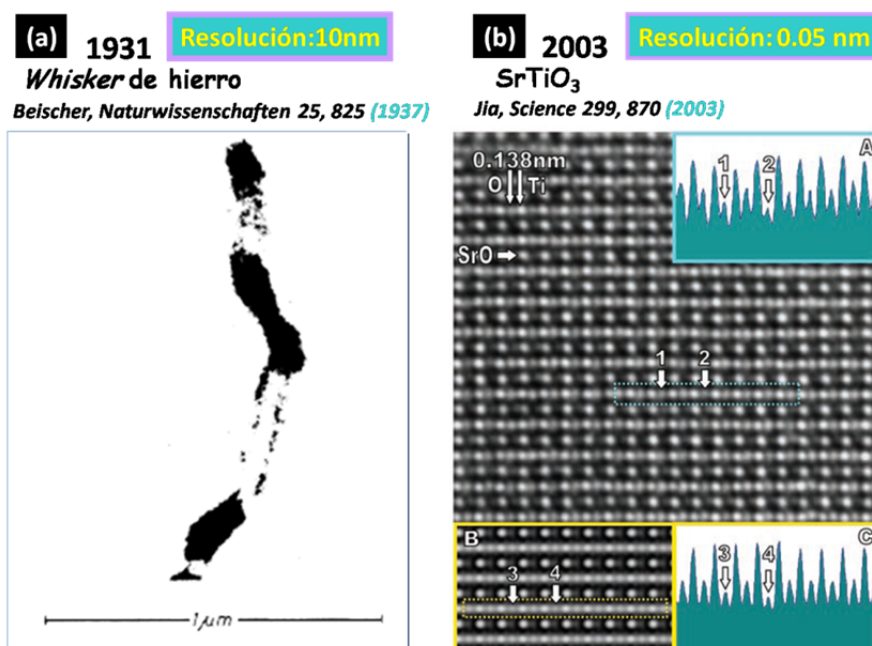


Figura II.1.- (a) Imagen de microscopia electrónica de transmisión adquirida en 1931 correspondiente a un *whisker* de hierro (adaptada de la referencia indicada en la figura); (b) imagen de microscopia electrónica de transmisión con resolución atómica adquirida en 2003 correspondiente a una lámina delgada de SrTiO₃ (adaptada de la referencia indicada en la figura).

En un microscopio electrónico de transmisión^[8] existen dos modos de trabajo: microscopía electrónica de transmisión convencional, CTEM (*Conventional Transmission Electron Microscopy*) y microscopia electrónica de transmisión en

modo barrido, STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*). En cualquiera de estos dos modos, la información obtenida depende del poder de resolución del microscopio, de la homogeneidad cromática del haz y de parámetros relacionados con el material objeto de estudio, tales como espesor, estabilidad...

En modo CTEM, un haz paralelo (figura II.2a) incide sobre la muestra iluminando un área amplia. En modo STEM, la muestra se ilumina con un haz convergente o sonda electrónica (figura II.2b) de pequeño tamaño, es decir, se ilumina un área pequeña de la misma y se barre o escanea sobre ella.

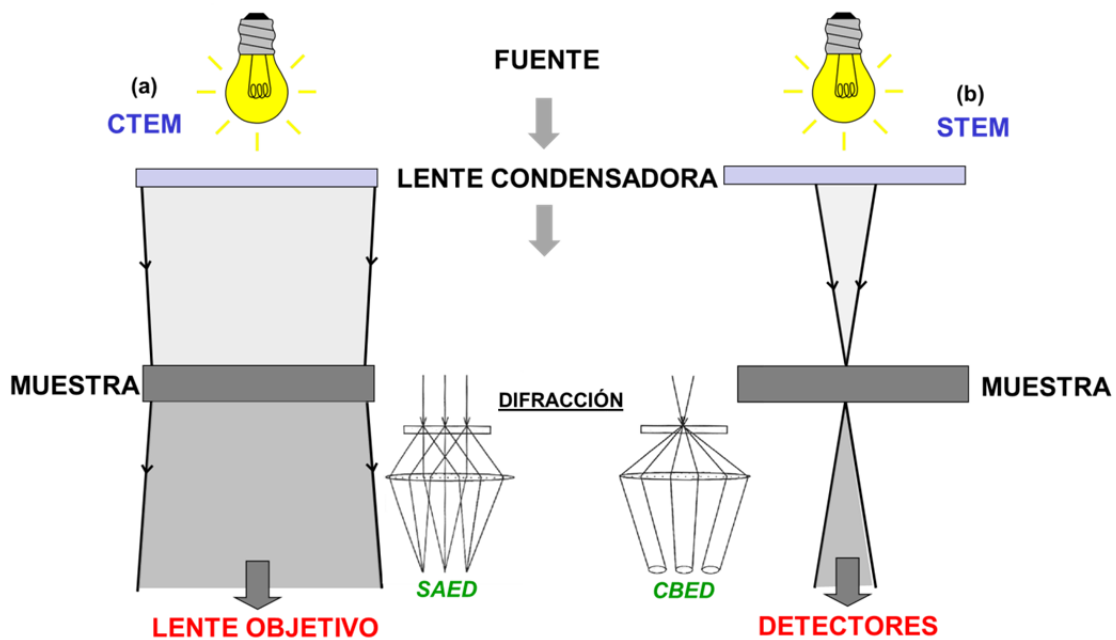


Figura II.2.- Representación esquemática de los modos de trabajo en microscopía electrónica de transmisión: (a) CTEM y (b) STEM.

En cualquiera de los dos modos, la fuente emite un haz de electrones que, después de reducir su tamaño, al pasar por las lentes condensadoras, da lugar a una onda de salida que incide en la muestra. La muestra difracta la onda incidente obteniéndose, en el plano focal posterior, un diagrama de difracción: diagrama de difracción de electrones de área seleccionada, SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) en modo TEM y diagrama de difracción de haz convergente, CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction*) en modo STEM, ya que la sonda de electrones es convergente (figura II. 2b), es decir, está constituida por discos en lugar de puntos discretos como en CTEM (figura II. 2a).

En modo CTEM, la imagen se forma cuando tras la interacción, el haz atraviesa la lente objetivo, situada por debajo de la muestra, obteniéndose la onda de salida que contiene información de la estructura de la muestra. Esta onda se propaga a través de la lente objetivo al plano focal posterior, en el que se obtiene el diagrama de difracción, y luego al plano imagen, en el que se obtiene la imagen. En modo STEM, la intensidad difractada se registra directamente en un detector, de forma que la imagen es el mapa de distribución de la intensidad de la señal en el plano XY.

Es evidente que la microscopia electrónica trajo consigo una mejora en la resolución con respecto a la microscopia óptica convencional, como consecuencia del empleo de longitudes de onda menores. Sin embargo, la resolución de los microscopios estaba limitada, hasta hace aproximadamente una década, a unos dos órdenes de magnitud por debajo de lo que cabría esperar para una longitud de onda determinada como consecuencia de las aberraciones; en particular, la aberración esférica de la lente objetivo en modo CTEM y de la lente condensadora en modo STEM ($d=0.65C_s^{1/4}\lambda^{3/4}$, donde C_s es el coeficiente de aberración esférica). Aunque, inicialmente se trabajó aumentando el voltaje de aceleración para conseguir disminuir aún más la longitud de onda de los electrones, esto conllevaba un aumento de las aberraciones. De tal forma que la mejor resolución, hasta el desarrollo de los correctores de aberración, estaba en torno a 1.5-3 Å dependiendo de las características técnicas del equipo.

Una lente ideal, sin aberraciones,^[9] es aquella que reproduce cada punto de un objeto perfectamente en la imagen, es decir, focaliza todos los rayos que provienen de un mismo punto en un solo punto como se muestra en la figura II.3 a. Las lentes reales tienen aberraciones^[9] que provocan que los rayos que provienen de un punto se focalicen en distintos puntos. Las aberraciones de las lentes pueden clasificarse en dos categorías:^[9,10] i) geométricas, que conducen a cambios de fase de los rayos y no implican cambios en la energía del haz (Figura II. 3 b-d) y ii) la aberración cromática, debida a cambios en la energía del haz (Figura II. 3e). Dentro de las aberraciones geométricas, la aberración esférica (Figura II.3 b) es la que

fundamentalmente limita la resolución, aunque también existen otras como el astigmatismo y el coma (figura II 3 c y d).

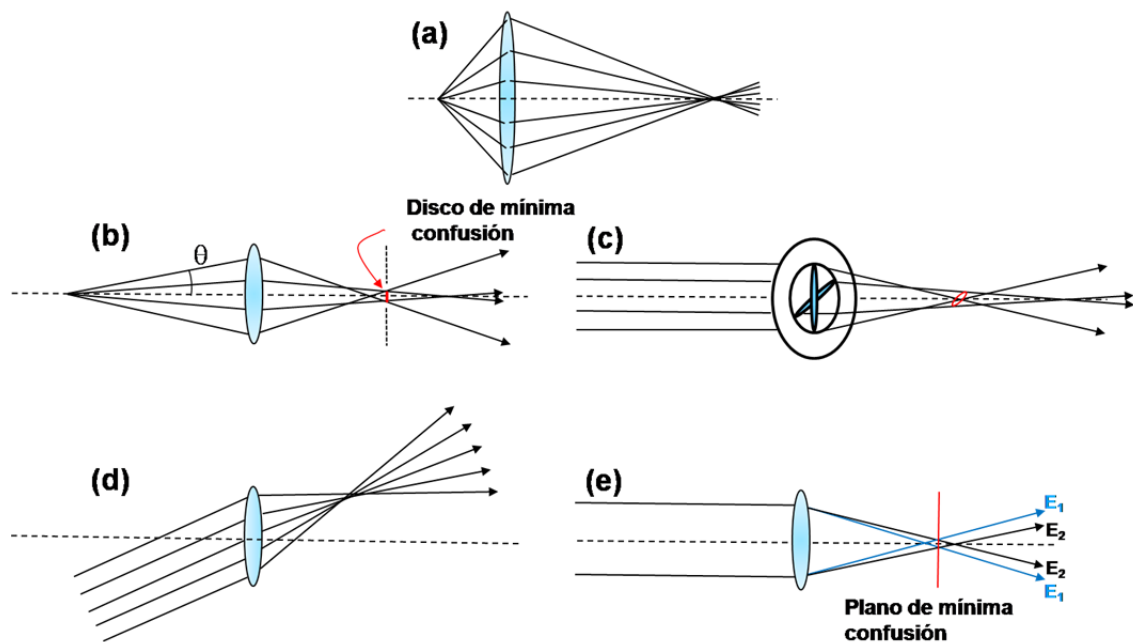


Figura II.3.- Representación esquemática de: (a) Lente ideal; (b) aberración esférica; (c) astigmatismo; (d) coma; (e) aberración cromática

La aberración esférica se produce cuando los rayos más alejados del eje óptico no se enfocan en el mismo punto que aquéllos más cercanos al mismo (Figura II.3 b). Los distintos rayos se enfocan en distintos puntos, pero siempre a lo largo del eje óptico. Esto da lugar a que, en vez de un punto, se cree un círculo de confusión que limita la resolución de la imagen (marcado en la Figura II. 3 b). En el caso del **astigmatismo**, también se producen distintos puntos de enfoque a lo largo del eje óptico pero en este caso, el grado de desplazamiento varía con el ángulo azimutal del haz (Figura II. 3 c). El **coma** (Figura II.3 d), o aberración comática, está relacionado con rayos que se emiten desde un punto en el objeto ligeramente fuera del eje óptico. Los rayos que pasan por el centro de la lente se focalizan fuera del eje óptico pero en el mismo punto, mientras que los que atraviesan por la periferia de la lente se focalizan en distintos puntos. En el caso de la **aberración cromática** (Figura II.3 e) de la lente, se generan ondas con distinta longitud de onda y energía (E_1 y E_2 en la figura) que se focalizan en distintos puntos a lo largo del eje óptico. Esta aberración es tanto más importante cuanto menor sea el voltaje de aceleración utilizado.

En general, la mayor parte de las aberraciones se pueden reducir con un diseño y alineamiento apropiado de la columna del microscopio e incluso compensar utilizando multipolos correctores. La función de aberración $(\gamma)^{[10]}$ se define como la diferencia de fase que hay entre una onda esférica perfecta y otra que ha experimentado aberración:

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} W$$

Donde, W es la distancia axial entre el frente de ondas ideal y el real (figura II. 4).

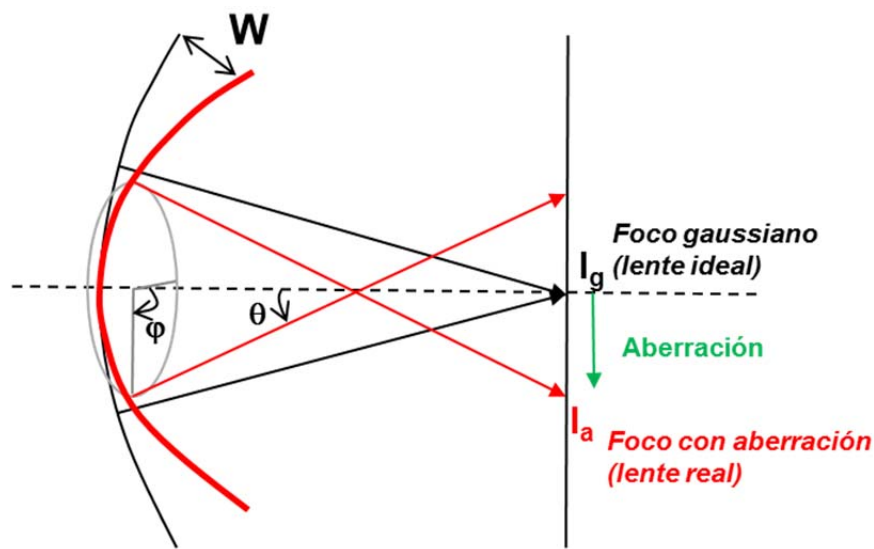


Figura II.4.-. Representación esquemática de un frente de ondas ideal (en negro) y otro con aberración (en rojo). Se muestra el desplazamiento del foco gaussiano o ideal debido a la aberración.

Si se asume que la aberración geométrica depende de los ángulos θ y φ que forma un rayo en particular con el eje óptico (ver Figura II. 4), las aberraciones en un microscopio se pueden expresar matemáticamente de acuerdo con la expresión:^[11]

$$\begin{aligned}
\gamma(\theta) = & \text{constante} + \theta \{C_{01a} \cos(\varphi) + C_{01b} \sin(\varphi)\} \\
& + \frac{\theta^2}{2} \{C_{10} + C_{12a} \cos(2\varphi) + C_{12b} \sin(2\varphi)\} \\
& + \frac{\theta^3}{3} \{C_{23a} \cos(3\varphi) + C_{23b} \sin(3\varphi) + C_{21a} \cos(\varphi) + C_{21b} \sin(\varphi)\} \\
& + \frac{\theta^4}{4} \{C_{30} + C_{34a} \cos(4\varphi) \\
& + C_{34b} \sin(4\varphi) + C_{32a} \cos(2\varphi) + C_{32b} \sin(2\varphi) + \dots\}
\end{aligned}$$

en la que los coeficientes numéricos C_{NS} son los denominados coeficientes de aberración. N representa el orden de la aberración y S la dependencia azimutal. En la tabla II.1 se indican los nombres correspondientes a los coeficientes de aberración de menor orden.

Tabla II.1 Nombre de la Aberración correspondiente a los coeficientes de los términos de menor orden de la ecuación. Se indican dos tipos de notaciones habitualmente utilizadas.

Coeficiente de Aberración <i>(Notación de Krivanek)</i>	Coeficiente de Aberración <i>(Notación de Typke y Dierksen)</i>	Nombre de la Aberración
C_{01}	A_0	<i>Image shift</i>
C_{10}	C_1	<i>Defocus</i>
C_{12}	A_1	<i>Twofold astigmatism</i>
$C_{30} = C_s$	C_3	<i>Spherical aberration</i>
C_{32}	B_3	<i>Third order twofold astigmatism</i>
C_{34}	A_3	<i>Thirdorder fourfold astigmatism</i>
C_{41}	B_4	<i>Fourth order coma</i>
C_{43}	D_4	<i>Fourth order threefold astigmatism</i>
C_{45}	A_4	<i>Five fold astigmatism</i>
C_{50}	C_5	<i>Five order spherical aberration</i>
.....		

El primer término y el segundo corresponden al desenfoque y al astigmatismo, respectivamente, y pueden corregirse en los microscopios convencionales. Sin embargo, no ocurre lo mismo con la aberración esférica. Efectivamente, Scherzer,^[12,13] en 1936, ya había demostrado que las aberraciones esférica y cromática son inherentes a cualquier sistema óptico con simetría rotacional imponiendo limitaciones no sólo para alcanzar la resolución atómica si no para interpretar, de forma directa en términos de potencial proyectado, las imágenes obtenidas debido a las distorsiones de la misma creadas por las aberraciones. Para solucionar estos problemas, desde que Scherzer enunciara su teorema, se trató, en primer lugar, de optimizar al máximo el funcionamiento de los microscopios mejorando las fuentes de emisión, la estabilidad mecánica...

Posteriormente, se abordaron dos líneas claras de trabajo:

- Por una parte, dirigir esfuerzos al desarrollo de técnicas de simulación,^[14] procesado^[15] y de reconstrucción de la onda de salida^[16] para poder llevar a cabo la interpretación correcta de las imágenes. Es decir, se trata de tener en cuenta y eliminar los efectos de las aberraciones así como otros factores, relacionados con la muestra y el microscopio, una vez han sido adquiridas.

- Por otra, Scherzer propuso en 1947^[17] una estrategia dirigida a la corrección de las aberraciones cromática y esférica utilizando elementos ópticos no rotacionales. Sin embargo, fue necesario que transcurrieran 50 años para su realización, como consecuencia de innumerables dificultades técnicas que se fueron superando a medida que avanzaba la tecnología. En los años 90, la introducción de los filamentos de emisión de campo y la fusión de la informática y la microscopia electrónica dieron lugar a una enorme mejora en la resolución, en la proximidad del Åmstrong en las imágenes de contraste de fase. Unos años después surgieron los primeros correctores de aberración, pre- and post-muestra, que demostraron que se podía aumentar la resolución llevándola a la escala sub-Åmstrong. En 1997, Krivanek^[18] hizo realidad la aplicación de un corrector de aberración para un microscopio STEM dedicado (con una simetría de lentes magnéticas multipolos: cuadrupolos y octupolos) y, en 1998, Haider^[19] hizo lo mismo para la corrección en imagen en un microscopio electrónico TEM (con una simetría de lentes magnéticas

multipolos: hexapolos). En los dos casos, los correctores actúan sobre los electrones marginales de modo que estos sean enfocados en el mismo foco que los electrones cercanos al eje óptico (paraxiales) mostrando un objeto puntual como un punto en el plano imagen y no un disco. Para ello, las lentes magnéticas multipolo producen una aberración esférica negativa que, combinada con la positiva de la lente del microscopio, conduce a una aberración total cero. En la Figura II. 5 se muestra un esquema de un corrector multipolo tipo hexapolo en el que seis polos N/S alternan en torno al eje óptico. De manera contraria al comportamiento de una lente de simetría rotacional, donde las líneas de campo son paralelas al haz de electrones, aquí las líneas son perpendiculares al haz de electrones dando lugar a una deflexión del haz en el plano. El número de polos del elemento determina la geometría de la distorsión que induce. Las líneas azules y rojas representan las líneas de campo magnético y la fuerza Lorentz sobre el electrón, respectivamente.

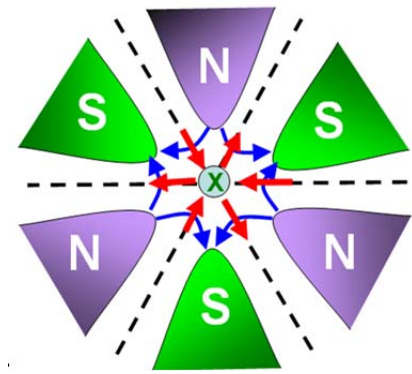


Figura II.5.- Representación esquemática de un corrector hexapolo.

II.3.1. CTEM: Imágenes de alta resolución HRTEM (*High resolution transmission electron microscopy*).

Para obtener imágenes de transmisión que aporten información estructural en muestras cristalinas es necesario obtener, en primer lugar, su diagrama **SAED**. Estos diagramas tienen una importancia crucial en el estudio de los materiales ya que proporcionan información de la red recíproca y permiten detectar, como veremos a lo largo de este trabajo, la presencia de superestructuras, fenómenos orden-desorden, cambios de simetría, etc. En esta tesis se ha utilizado un

microscopio de 200 KV JEOL JEM 2100 para realizar el estudio inicial de la red recíproca de las muestras.

A partir del diagrama SAED, la imagen correspondiente puede formarse de tres modos diferentes (Figura II.6): i) seleccionando solo el haz transmitido (Figura II.6 a), de forma que se obtiene una imagen de campo claro, **BF** (*Bright Field*); ii) seleccionando un haz difractado (Figura II.6 b), que permite obtener una imagen de campo oscuro, **DF** (*Dark field*) y iii) seleccionando el haz transmitido y varios haces difractados (Figura II.6 c), obteniéndose una imagen de alta resolución, **HRTEM**. Mientras que los modos DF y BF son útiles para obtener información de baja o media resolución, las imágenes HRTEM^[20] permiten estudiar la microestructura de los materiales con mayor resolución pudiéndose visualizar la presencia de superestructuras y defectos extensos.

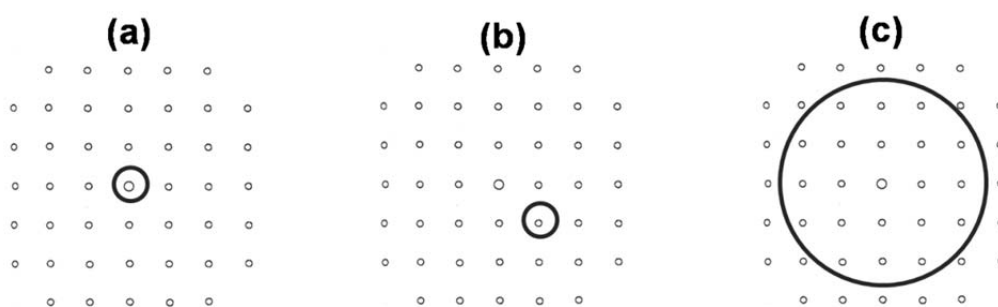


Figura II.6.- Representación esquemática de los modos de trabajo en TEM (a) BF; (b) DF y (c) HRTEM.

De los modos anteriores, en este estudio utilizaremos la microscopía electrónica de alta resolución. Para ello, hemos utilizado un microscopio JEOL 300 FEG. El proceso de formación de una imagen HRTEM se muestra de forma esquemática en la figura II.7. El contraste en las imágenes HREM se forma, fundamentalmente, como consecuencia de las diferencias de fase entre los haces transmitido y difractados, por lo que el contraste en las imágenes de alta resolución se denomina contraste de fase (*phase contrast*).

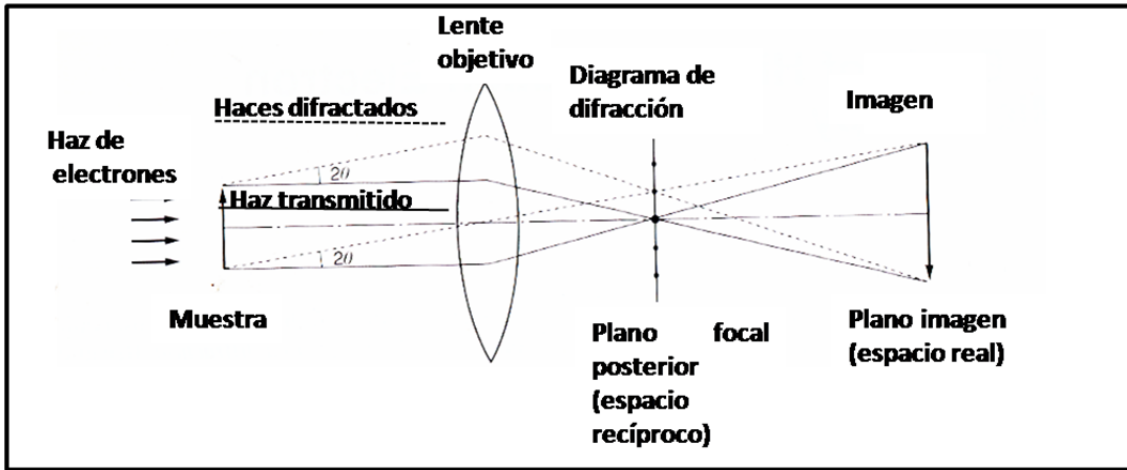


Figura II.7.- Representación esquemática de la interacción del haz de electrones con la muestra para dar lugar a una imagen HRTEM.

En una primera etapa, el sistema de lentes condensadoras genera una onda aproximadamente plana, Ψ_i , que incide en la muestra experimentando múltiples procesos de difracción como consecuencia del potencial electrostático de la misma. La onda de salida, Ψ_o , que posee información estructural de la muestra, se puede escribir en términos del potencial proyectado $\phi(x,y)$:

$$\psi_{o(r)} = \exp[-i\sigma\phi_{p(x,y)} - \mu(x,y)]$$

donde, $\mu(x,y)$ y σ representan la función de absorción y la constante de interacción, respectivamente. En el caso de muestras muy delgadas (*weak-phase-object approximation*, WPOA), como lo son las muestras analizadas en TEM, la expresión anterior puede escribirse como:

$$\psi_o(r) = 1 - i\sigma\phi_p(x,y)$$

Después de abandonar la muestra, la $\psi_o(r)$ se propaga a través de la lente objetivo o bien al plano focal posterior (espacio recíproco), en el que se forma el diagrama de difracción, $\psi_d(K)$, o al plano imagen (espacio real), formándose la imagen HREM, $\Psi_i(r)$. En el caso de una hipotética lente objetivo perfecta, la imagen obtenida sería una imagen invertida y aumentada de la función de onda de salida. Sin embargo, como la lente objetivo no es perfecta, en el proceso anterior la función de onda de salida se ve afectada por las aberraciones de la lente, descritas

mediante la función de transferencia $T(K)$. Así, la función de ondas de la imagen, $\Psi_i(r)$, viene dada por la siguiente expresión:

$$\psi_i(r) = F^{-1}[\psi_d(K) \times T(K)]$$

donde, F^{-1} es la transformada de Fourier inversa. A partir de aquí, la intensidad observada en la imagen puede expresarse como:

$$I(r) = |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$$

La función de transferencia de contraste tiene en cuenta los factores que limitan la resolución:

$$T(K) = 2A(K)E(K)\sin \gamma(K)$$

Por una parte, $A(K)$ tiene en cuenta los efectos limitantes de las aperturas; $E(K)$, incluye diversos efectos que causan inestabilidad como la vibración o el desplazamiento de la muestra y, finalmente, el término más importante que es $\gamma(K)$, que es la función de aberración (ver páginas 6 y 7) que refleja la diferencia que hay entre una lente ideal y una real. Como se ha comentado en el apartado I.2, esta función viene determinada, fundamentalmente, por la aberración esférica (C_s), el desenfoque (Δf) y el astigmatismo (C_a), siendo la aberración esférica de la lente objetivo el factor determinante en la resolución. La función de aberración, se define como la diferencia de fase entre los frentes de ondas esférica perfecta y real, respectivamente (ver Figura II.4):

$$\sin \gamma(K) = \frac{2\pi}{\lambda} W(K)$$

La función de transferencia de contraste es oscilatoria, debido a su dependencia con $\sin \gamma(K)$, y afecta al contraste observado en la imagen. En la Figura II.8 se representa esta función para distintas condiciones de foco. Puede observarse que la función está constituida por bandas de valor distinto de cero que suponen una buena transmisión separadas por bandas de valor cero en donde no se produce la transmisión. La mejor transferencia del contraste se produce cuantos menos ceros haya. En este sentido, en 1949 Scherzer^[21] puso de manifiesto que la función de

transferencia de contraste podía optimizarse para un valor de foco negativo al que se llamó foco de Scherzer:

$$\Delta f_{Sch} = 1.2(C_s \lambda)^{1/2}$$

Para este valor de foco todos los haces tienen, aproximadamente, el mismo valor de la fase hasta el primer corte con el eje de abscisas (ver Figura II.8 a). Se observa una clara diferencia con respecto a la Figura II.8 b (condiciones de *under focus*) en la que aparecen varios ceros. La resolución espacial $\rho(r)$ entre puntos para las condiciones óptimas del foco de Scherzer, viene dada por la siguiente expresión:

$$\rho(r) \approx 0.66(C_s \lambda^3)^{1/4}$$

Además, la Figura II.8 a ilustra dos límites muy importantes referidos a la información que puede obtenerse en una imagen TEM: i) la frecuencia espacial K_i , que representa el límite superior de la información directamente interpretable, ya que a frecuencias espaciales superiores se producen inversiones oscilatorias del contraste y ii) la frecuencia espacial K_t , a partir de la cual no es posible la transferencia de información en el microscopio y, por tanto, determina el límite absoluto de la información transferida.

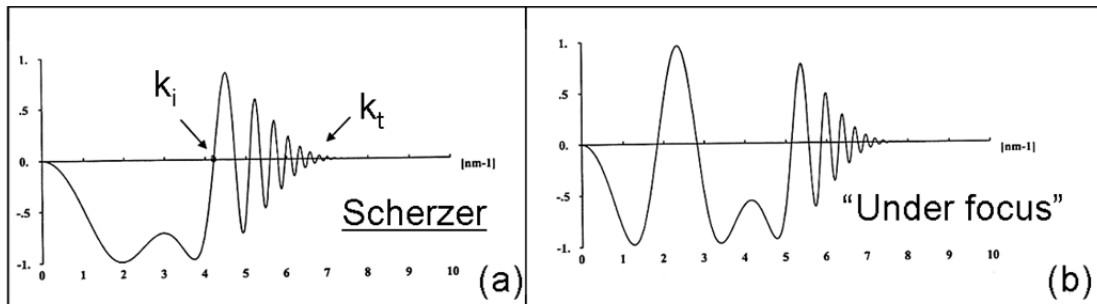


Figura II.8.-Representación de la función de transferencia de contraste en función de la frecuencia especial K (\AA^{-1}) para las condiciones: (a) Foco de Scherzer y (b) por debajo del foco de Scherzer (negativa), comúnmente denominado *under focus*.

Por tanto, en una imagen HRTEM el contraste se debe fundamentalmente, al contraste de fase y para obtener la mejor resolución posible es necesario optimizar las aberraciones en las lentes. En un microscopio convencional es posible optimizar el astigmatismo y el desenfoque, lo que lleva a maximizar la función de

transferencia de contraste sobre el mayor rango de frecuencias espaciales posible. Las imágenes HRTEM en microscopios sin corrector de aberración en la lente objetivo aportan una importante información estructural cuya interpretación correcta requiere el uso de tratamientos posteriores, como los mencionados en el apartado I.2.

En esta tesis se ha llevado a cabo la interpretación de las imágenes de alta resolución mediante simulación de imagen en base a un modelo estructural, teniendo en cuenta el efecto de las aberraciones, así como otras características del microscopio utilizado. Existen muchos programas de simulación de imagen, aunque prácticamente todos ellos derivan del SHRLI (*Simulated High Resolution Lattice image*) escrito por M. O'Keefe.^[22] Con este programa se puede simular una imagen proporcionando una serie de parámetros característico de la muestra que se analiza (naturaleza química, modelo estructural básico, espesor y orientación) y del microscopio utilizado (coeficientes de aberración cromática y esférica, longitud de onda, variación de las condiciones de foco y radio de apertura de objetivo). Con estos parámetros se calcula:

- Los factores de estructura del modelo estructural propuesto para un plano reticular recíproco perpendicular al eje de zona del cristal.
- El potencial electrostático de la celda unidad en la dirección del haz.
- Multiplica la celda unidad por n capas hasta alcanzar el espesor deseado.
- Multiplica las amplitudes y las fases de los haces difractados por la función de transferencia de contraste del microscopio para unas condiciones experimentales dadas.

Finalmente, la inversa de la transformada de Fourier de este resultado constituye la imagen teórica que si coincide con la experimental para unos valores determinados de espesor y foco indica que los parámetros introducidos son correctos.

El programa utilizado en esta Tesis ha sido el MacTempas (*Mac TEM processing and simulation*) que está desarrollado sobre la base de la versión original del SHRLI.

II.3.2.STEM: Imágenes de transmisión en modo barrido

Aunque la implementación de la microscopía STEM es, a priori, comparativamente más reciente que la microscopía CTEM, su origen hay que buscarlo en 1938 cuando Manfred von Ardenne^[16,23] puso de manifiesto el enorme potencial de un haz focalizado frente al haz paralelo para estudiar la materia. Sin embargo, debido a dificultades técnicas, fueron necesarios 30 años más para la puesta a punto del primer microscopio STEM dedicado, capaz de producir resultados similares a los de haz paralelo. El despegue de la microscopía STEM se debió a Albert V. Crewe^[24] en 1966. A pesar de la demora en su evolución, con respecto a la microscopía CTEM, la microscopía STEM se desarrolló con rapidez ya que, en muchos aspectos, pudo beneficiarse del conocimiento adquirido en modo CTEM. Así, hoy en día, la microscopía STEM^[9] es una herramienta muy potente a la vez que complementaria a la CTEM para estudiar los materiales. Mientras que la CTEM proporciona información estructural, la STEM permite, además, obtener información analítica local.

En CTEM, la muestra se ilumina con un haz paralelo (una vez ajustado en el sistema de lentes condensadoras), siendo la lente objetivo, situada por debajo de la muestra, la parte más importante de la óptica ya que forma una imagen del área iluminada de la muestra que se proyecta en el plano imagen. A diferencia, en un microscopio STEM la parte más importante de la óptica está situada antes de la muestra y es el sistema de lentes condensadoras el encargado de reducir el tamaño de la fuente de electrones y focalizarlo sobre la muestra formando una sonda de pequeño tamaño. Esta sonda barre la muestra y se transmite en cada posición de barrido. La intensidad difractada se recoge en función de la posición de la sonda en un detector, de altos ángulos, para formar la imagen.

En cierto sentido, un microscopio dedicado STEM^[25] se puede considerar como un CTEM en el que la fuente y el detector se intercambian de acuerdo con el principio de reciprocidad de Helmholtz (1860) enunciado en el contexto de la óptica de la luz.

El principio establece que *si se recoge una intensidad determinada en un punto A proveniente de una fuente en un punto B, en el mismo sistema se recogerá una intensidad idéntica en el punto B proveniente de la fuente en A* (Figura II.9).

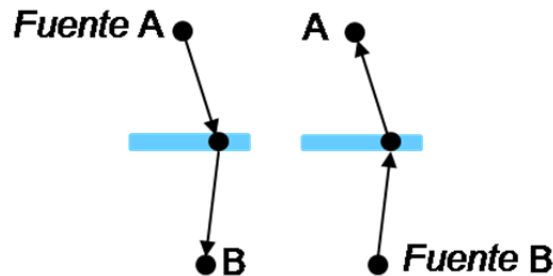


Figura II.9.- Representación esquemática del teorema de reciprocidad de Helmholtz de reciprocidad.

Las imágenes obtenidas en CTEM y STEM están relacionadas por el teorema de reciprocidad,^[25] representado en la Figura II.10.

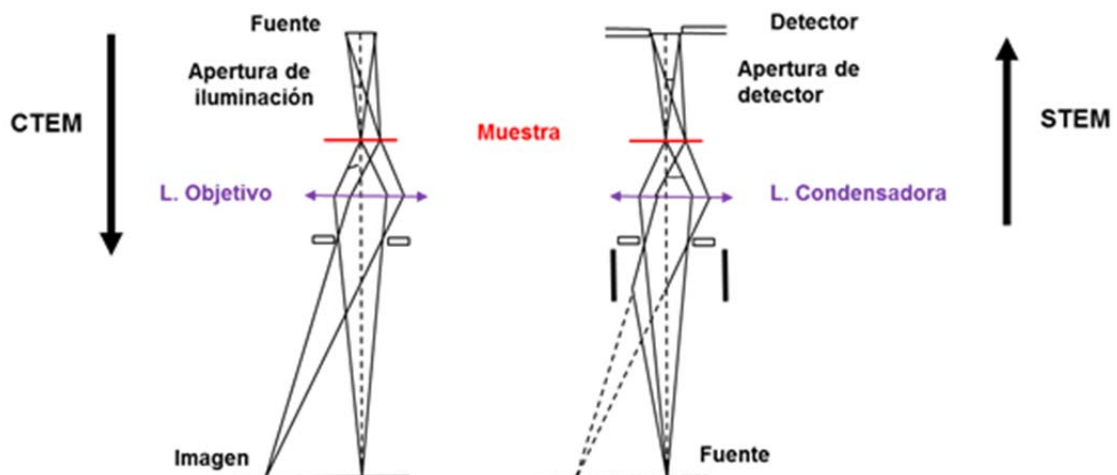


Figura II.10.- Representación esquemática del principio de reciprocidad CTEM/STEM adaptado de la figura 4.20 de la referencia [25].

Puede observarse como el diagrama de rayos en modo STEM es recíproco al de modo CTEM. La fuente en el diagrama TEM es una imagen reducida del *crossover* producido por la lente condensadora. Las lentes intermedias aumentan la imagen obtenida a la salida de la lente objetivo, para dar lugar a la imagen ampliada en el plano imagen. La muestra se ilumina con una apertura que es mucho menor que la apertura de objetivo. En modo STEM, la descripción se produce en sentido inverso. La lente objetivo es la que ahora reduce el tamaño de la fuente, siendo necesaria

una apertura grande para obtener el menor tamaño posible de sonda. La onda difractada se recoge en el detector.

En modo STEM^[9,10] es posible utilizar distintos **detectores**, en función del intervalo angular de intensidad que se recoja. De forma general, podemos hablar de detectores anulares de campo oscuro, ADF (*Annular Dark Field*) y de campo claro (BF). Esto conlleva la obtención de distinto tipo de información. Como además es posible emplear simultáneamente distintos detectores de diferente intervalo angular, se pueden obtener, al mismo tiempo, distintas imágenes que proporcionan información complementaria.

La Figura II.11 a resume los sistemas de detección más empleados en STEM. Si se utiliza un detector **BF** el haz es prácticamente paralelo, por lo que imperan los mecanismos de contraste descritos para el CTEM. Sin embargo, al utilizar un detector **ADF**, se está recogiendo intensidad difractada a mayores ángulos evitando así el registro de la intensidad difractada a ángulos bajos, que implicaría contraste de fase. A medida que aumenta el ángulo de colección nos alejamos del contraste coherente producido por un haz paralelo. Así, con un detector anular de ángulo alto **HAADF** (*High Angle Annular Dark Field*) se recoge la intensidad difractada a altos ángulos (entre ~ 70 y 200 mrad). Los electrones difractados a ángulo alto provienen, en su mayoría, del fenómeno de difracción de Rutherford, es decir, son electrones que pasan muy cerca del núcleo de los átomos (ver Figura II. 11b) y su intensidad y, por tanto, el contraste generado en la imagen, es sensible al número atómico (Z). En concreto, el contraste en una imagen HAADF depende, fundamentalmente, de Z^ξ ^[10] donde ξ varía entre 1.5 y 2. Por este motivo, se considera que el contraste en la imagen es, aproximadamente, proporcional a Z^2 y habitualmente se denomina a estas imágenes como “de contraste en Z ”. En estas imágenes, los elementos pesados aparecen siempre brillantes sobre un fondo oscuro y es posible diferenciar en intensidad dos elementos distintos, siempre que la diferencia en Z sea, de acuerdo con la mayoría de los autores, del orden de 20 unidades. De este modo, la interpretación del contraste en la imagen es mucho más directa que el contraste de fase y aporta información cualitativa analítica, no accesible en una imagen HRTEM.

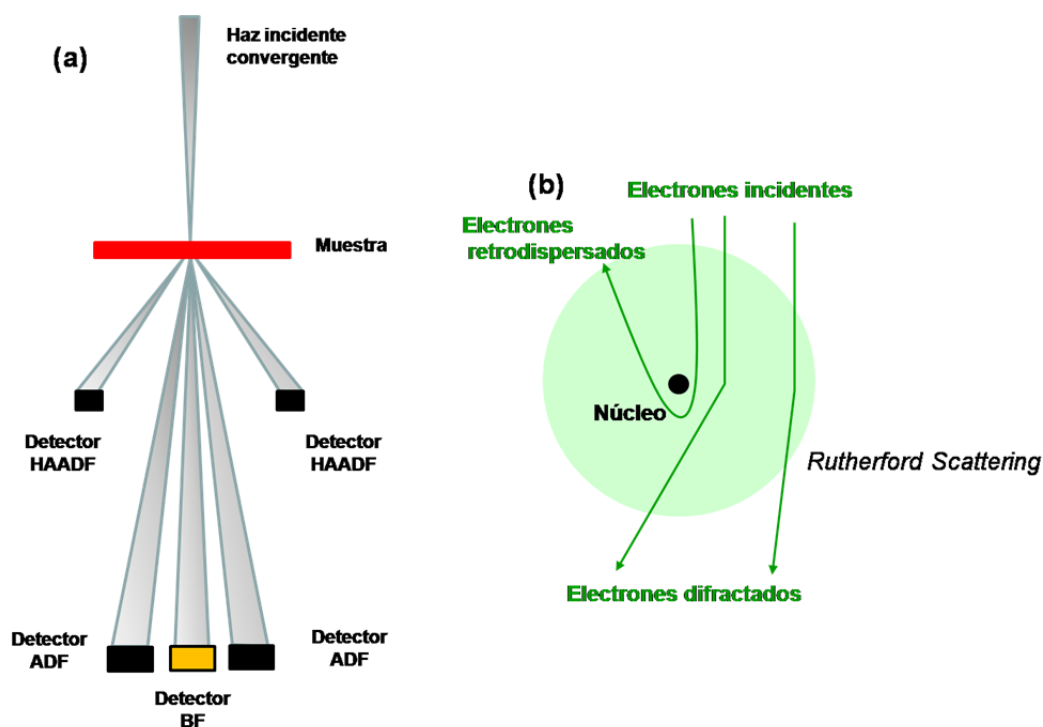


Figura II. 11.- (a) Representación esquemática de los detectores STEM: BF, ADF y HAADF; (b) representación esquemática del fenómeno de dispersión de Rutherford.

Para intervalos angulares entre BF y HAADF puede obtenerse información complementaria. En este punto es interesante mencionar el desarrollo reciente del modo de adquisición con detectores anulares de campo claro, **ABF** (*Annular Bright Field*)^[26,27] en el que se recoge intensidad difractada en un intervalo angular intermedio, normalmente entre 10 y 20 mrad, bloqueando de nuevo la intensidad correspondiente al haz central. Bajo estas condiciones, el contraste en la imagen se invierte con respecto al modo HAADF, visualizándose los elementos en escala de grises sobre un fondo claro. Para el intervalo angular empleado, aumenta el contraste de los elementos ligeros, de forma que es posible su visualización conjunta. Esta técnica es, por tanto, de enorme importancia para el estudio de materiales óxidos. En este trabajo utilizaremos ambas técnicas HAADF y ABF para la identificación de elementos pesados y ligeros, respectivamente. En la Figura II.12 se representa el esquema de detectores que hemos usado en este trabajo. Para conseguir trabajar en condiciones de ABF se introdujo el detector de BF, una apertura de BF y se bloqueó el haz central utilizando el *beam stopper*.

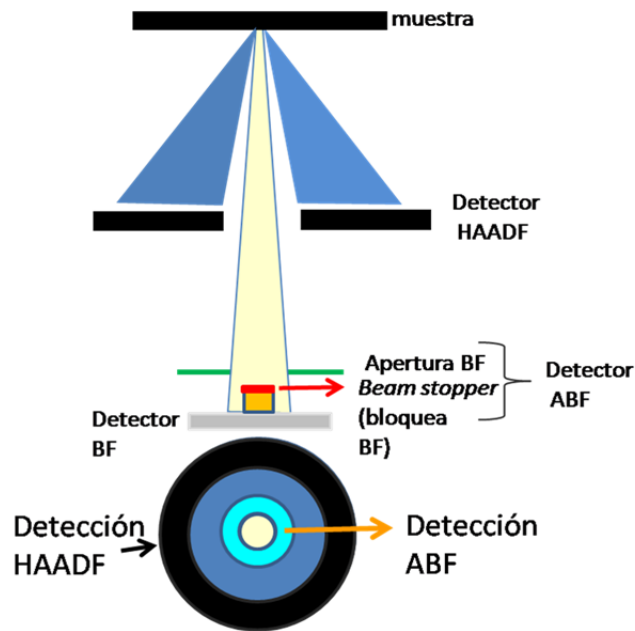


Figura II. 12.-. Representación esquemática de los detectores HAADF y ABF.

Resolución en un microscopio STEM

En un microscopio STEM, la resolución en imagen depende, fundamentalmente, del tamaño de la sonda empleada. Cuanto menor sea su tamaño, mayor será la resolución alcanzada. Si se tiene una sonda lo suficientemente pequeña, por ejemplo, de tamaño inferior a las distancias interatómicas en un sólido es posible obtener imágenes de columnas individuales de átomos. Como la sonda electrónica es la imagen reducida de la fuente, para alcanzar la máxima resolución es necesario optimizar tanto la fuente como el sistema de formación de la sonda, es decir, la lente condensadora (o el sistema de lentes condensadoras).

Fuente de emisión: el cañón de electrones

La fuente de electrones debe de proporcionar un haz muy focalizado y con una densidad de corriente elevada, ya que el proceso de reducción de su tamaño conlleva la pérdida de corriente. Además, la dispersión en energía de los electrones debe ser lo más estrecha posible. Un parámetro importante que hay que considerar es el brillo de la fuente, B (*brightness*), que se define como:

$$B = j / A\Omega = j / \pi\alpha$$

donde, j es la densidad total de corriente emitida, A es el área de la fuente, Ω es el ángulo sólido dentro del cual se emiten los electrones y α es el semiángulo del cono que forman los electrones al emerger de la superficie del cañón.

Estos factores vienen determinados por el tipo de fuente o cañón de emisión de electrones. Las dos fuentes de emisión^[10] más habituales son: i) emisión termoiónica y ii) emisión de campo. En la emisión termoiónica se calienta un filamento que puede ser de W o de LaB₆. El filamento está rodeado por un cilindro Wehnelt que focaliza los electrones cuando estos adquieren la energía necesaria para superar la función de trabajo y escapar del filamento. En un cañón de emisión de campo, FEG (*field emission gun*) (figura I.13), se utiliza como filamento un cristal de W muy pequeño y terminado en punta. En este caso, no se calienta sino que se aplica un voltaje en el ánodo de extracción. En estas condiciones, se consigue un campo eléctrico tan intenso en la punta afilada que la función de trabajo del material disminuye y los electrones abandonan el cátodo por efecto túnel propagándose en el vacío. Se utiliza un segundo ánodo para acelerar los electrones hasta el voltaje deseado y controlar el tamaño efectivo de la fuente y la posición a la que se produce el *crossover*.

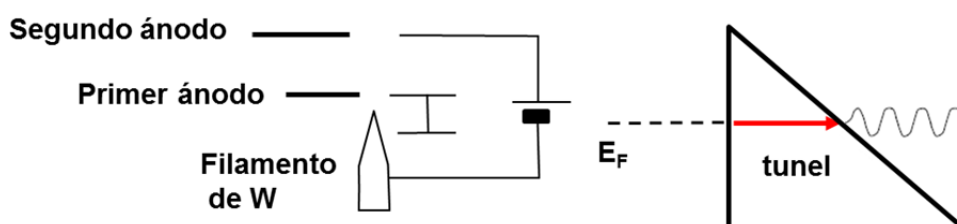


Figura II. 13.-. Representación esquemática de la emisión de campo

Aunque la corriente total emitida por una fuente FEG es baja, comparada con otras fuentes, su brillo (*brightness*) es muy elevado. Esto es debido a los pequeños tamaños tanto del área de emisión como del ángulo sólido del cono que forman los electrones cuando se emiten, respectivamente. Para que tenga lugar este proceso, es necesario que la punta esté libre de contaminación por lo que se requiere condiciones de ultra-alto vacío. El filamento se mantiene a temperatura ambiente y, por ello, este tipo de fuentes se denominan filamentos de emisión de cátodo frío,

cFEG (*cold field emission gun*). Las fuentes cFEG son más adecuadas que las termoiónicas para su uso en un microscopio STEM ya que proporcionan una fuente más pequeña con mayor brillo y menor dispersión en energía.

Sistema de lentes condensadoras

Las lentes condensadoras se sitúan por debajo del cañón de electrones y su papel es disminuir el tamaño de la fuente (Figura II. 14).

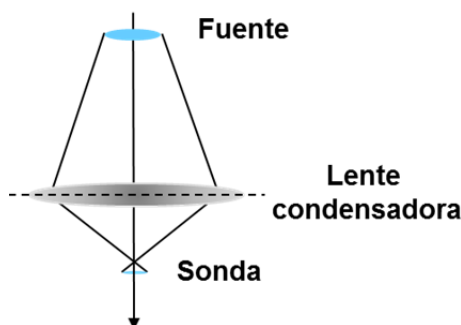


Figura II. 14.-. Representación esquemática del proceso de formación de la sonda.

Generalmente, el sistema consta de dos lentes y una apertura para variar el tamaño y la convergencia del haz (Figura II. 15). La primera lente se utiliza cerca de su valor máximo de excitación y genera un *crossover* entre las dos lentes obteniéndose una gran disminución del tamaño de la fuente. La segunda lente y la apertura se utilizan para controlar la convergencia del haz y el área iluminada de la muestra.

La apertura limita el intervalo angular de los electrones que forman la sonda. La Figura II. 15 b muestra cómo la apertura controla el ángulo de iluminación o de convergencia α . Si únicamente consideramos la geometría de la iluminación, el tamaño de la sonda vendría dada por el denominado límite de difracción, δ_D , correspondiente al primer cero del diagrama de Airy (Figura II.16 a).

$$\delta_D = 0.61\lambda/\alpha$$

De acuerdo con esta ecuación el tamaño de la sonda aumenta al aumentar λ y disminuye al aumentar α .

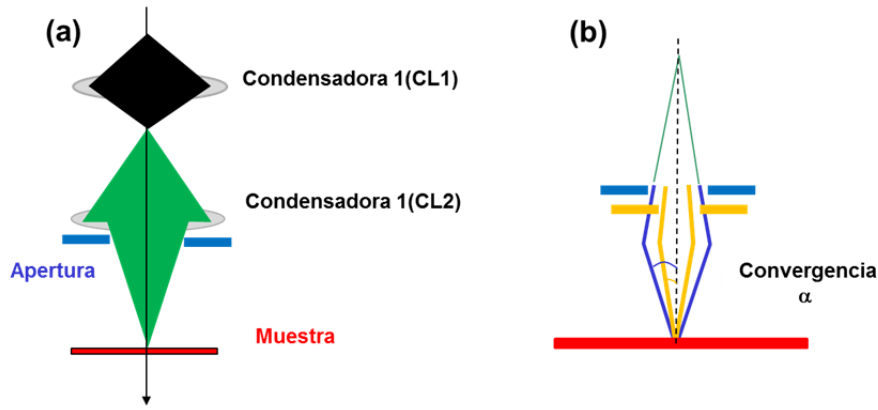


Figura II. 15.- (a) Sistema de lentes condensadoras; (b) efecto de la apertura en la convergencia del haz.

Aberraciones

Como en el caso de la microscopia CTEM, en modo STEM la resolución viene limitada por las aberraciones, en este caso, de la lente condensadora ya que es la encargada de formar la sonda que se barrerá sobre la superficie de la muestra. Las limitaciones impuestas por la aberración esférica (C_s) y cromática (C_c), vienen dadas por las siguientes expresiones que definen el tamaño más pequeño de la sonda, δ_s y δ_c , que puede conseguirse:

$$\delta_s = 1/4C_s\alpha^3$$

$$\delta_s = C_c\Delta E/E_0$$

Como en el caso de CTEM, la aberración esférica es la que tiene un mayor efecto negativo sobre la resolución. Este efecto puede, en principio, disminuirse utilizando una apertura más pequeña. Sin embargo, también hay que tener en cuenta los efectos de difracción comentados, δ_D , causados por la apertura, siendo necesario llegar a un compromiso como se refleja en la Figura II. 16 b.

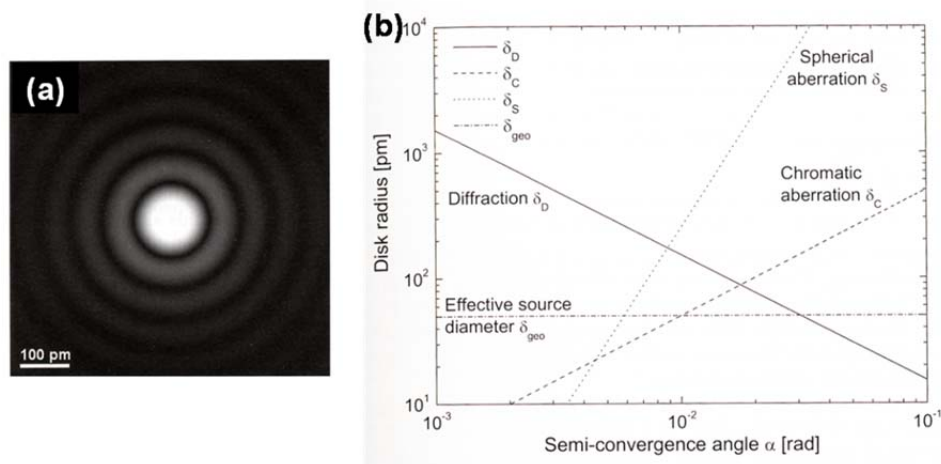


Figura II.16 .- (a) Disco de Airy; (b) representación de los distintos factores que afectan al tamaño de la sonda. Figura adaptada a partir de las figuras 3.2 y 3.7 de la referencia [9].

Además de la aberración esférica, también es necesario minimizar otras aberraciones como el coma y el astigmatismo. En modo STEM, estas aberraciones pueden corregirse fácilmente haciendo uso del ronchigrama (*Ronchigram* en la nomenclatura anglosajona). El ronchigrama^[10, 28] se puede describir como la imagen proyectada o la sombra de la imagen (*shadow image*). También se conoce como el mapa de las aberraciones. Se puede entender mejor el término ronchigrama con el símil de un objeto que se ilumina con luz y se proyecta sobre una pared obteniendo una imagen ampliada del mismo. Generalmente, se utiliza el ronchigrama de una zona amorfa (objeto), por ejemplo, si es posible, en un borde de carbono amorfo de la rejilla, de forma que el detalle amorfo de la muestra, situado en el camino del haz de electrones (luz) se amplía en el plano de detección (pared) (Figura II.17). Experimentalmente, para observar el ronchigrama es necesario eliminar todas las aperturas que estén por debajo de la muestra escogiendo un ángulo de convergencia grande (>100 mrad), es decir, se usa la apertura condensadora de mayor tamaño.

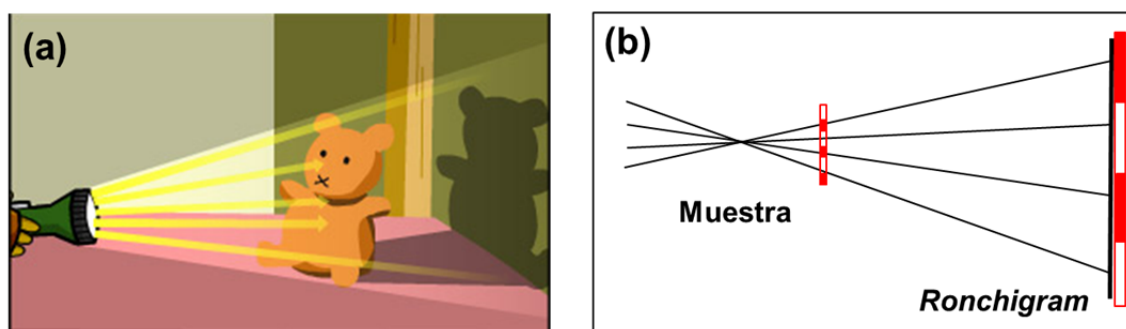


Figura II. 17.- (a) Imagen proyectada en la pared de un objeto iluminado; (b) representación esquemática de la formación del Ronchigrama, que puede entenderse utilizando el símil de la figura a.

La Figura II.18 a muestra cuatro ronchigramas obtenidos en diferentes condiciones de foco en un microscopio sin corrección de aberración en la lente condensadora, sobre carbono amorfo en distintas condiciones de foco. La imagen del ronchigrama cuando el desenfoque es muy grande, es decir, el *crossover* del haz está a una distancia relativamente grande de la muestra (tanto en condiciones *underfocus* como *overfocus*), se corresponde con una proyección de la imagen (figuras I.18 a y d). Cuando nos aproximamos al foco de Gauss, aparecen los ronchigramas de la Figura II.18 c y 18 d en el que solo la zona central de la imagen se corresponde con la transferencia fiable de información espacial de la muestra. Para mayor claridad, representamos la figura esquemática de formación del rochigrama en condiciones cercanas al foco (Figura II.18 e). En esta figura también observamos como el círculo indicado está rodeado por dos anillos (marcados también en la imagen I. 18 f) denominados como: i) anillo radial de ampliación infinita, el más cercano al círculo central y ii) anillo azimutal de ampliación infinita, el más alejado del círculo central. Ambos anillos están relacionados con la aberración esférica. Por lo tanto, a la hora de seleccionar la apertura que utilizaremos para obtener una imagen STEM siempre escogeremos una cuyo diámetro corresponda con el de la zona central del ronchigrama libre de aberraciones. La presencia de aberraciones de orden inferior se hace visible en la parte central del ronchigrama y pueden corregirse.

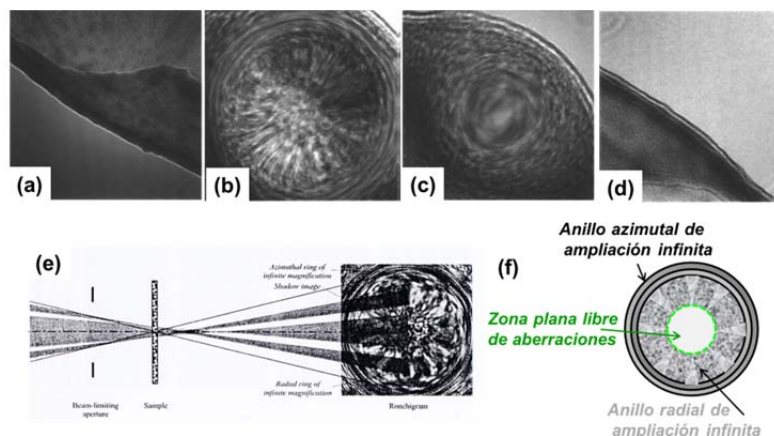


Figura II. 18.- (a) Ronchigrama sobre C amorfo en condiciones de *underfocus*; (b) ronchigrama sobre C amorfo en condiciones de *underfocus* muy próximo a foco; (c) ronchigrama sobre C amorfo en condiciones de *overfocus* muy próximo a foco; (d) ronchigrama sobre C amorfo en condiciones *overfocus*. Figuras a-d: adaptadas de la referencia [28]. Figura e adaptada de la referencia [10]

Así por ejemplo, la Figura II. 19 a muestra un ronchigrama que, comparado con el de la figura 18b (ligeramente *underfocus*) y I.19 c (en foco), muestra líneas o direcciones preferenciales en la zona central, que indican que hay astigmatismo.

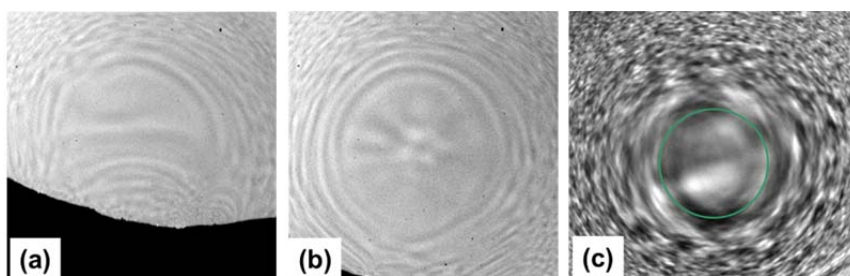


Figura II.19.- (a) Ronchigrama astigmático; (b) Ronchigrama libre de asigmatismo, ligeramente under focus; (c) Ronchigrama corregido y en foco. Figura adaptada de *The Electron Ronchigram.pdf*.-CIME-EPL (Duncan T. L. Alexander).

La incorporación de los correctores de aberración en el sistema de formación de la sonda en los microscopios STEM ha supuesto una enorme mejora en la resolución^[29,30] y un avance sin precedentes en la caracterización de los materiales.^[31-34] La corrección permite obtener sondas finas del tamaño de las columnas atómicas como puede verse en la Figura II. 20, en la que se muestra una representación de la intensidad del haz de electrones con (Figura II.20 a) y sin corrección (Figura II.20.b) en un equipo similar al que se utilizará en este trabajo. Además, también se incluye una imagen del ronchigrama obtenido en un

microscopio sin corrección (Figura II.20 c) en comparación con el resultante cuando se utiliza un sistema de hexapolos (figura I 20 d). Puede apreciarse la forma hexagonal del ronchigrama (Figura II.20 d), como consecuencia del corrector de simetría hexagonal, que limita la zona libre de aberraciones. Si comparamos con la Figura II.20 c, queda claro como el corrector permite ampliar el intervalo angular libre de aberraciones y, por tanto, mejora la resolución. Fuera del hexágono quedarían las aberraciones de orden superior no corregidas.

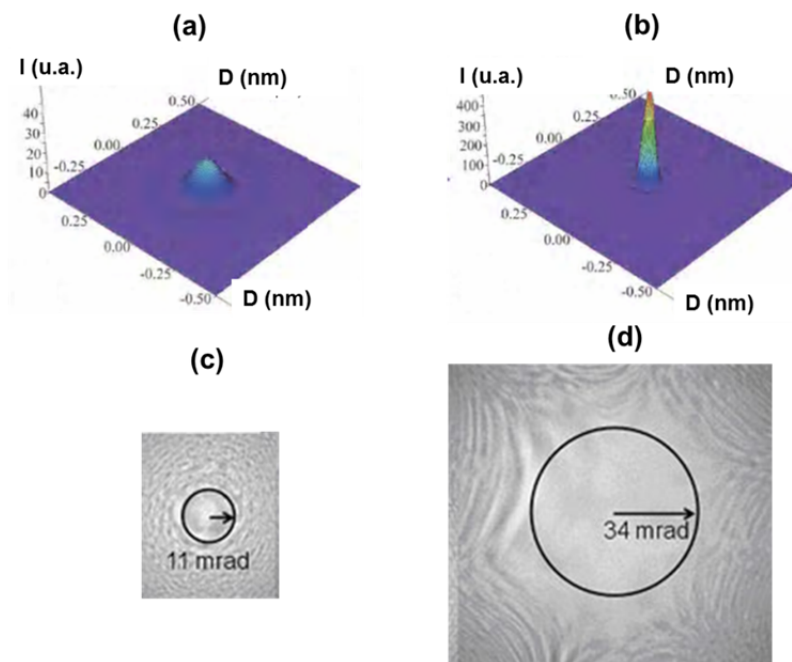


Figura II.20.- Representación de la intensidad de la sonda en un microscopio electrónico en modo STEM (a) sin corrección de aberración y (b) con corrector de aberración. Ronchigrama característico obtenido en un microscopio STEM (c) sin corrección de aberración y (d) con corrector de aberración hexapolo. Figura adaptada de Sci.Tech. J. 46(3), 251 (2010).

Como consecuencia de la corrección junto con el uso de fuentes de emisión cFEG, se accede a una mayor resolución espacial y a una mayor sensibilidad para el estudio de átomos individuales ya que la sonda electrónica se sitúa sobre columnas individuales de átomos, sin que interaccione de manera significativa con las adyacentes, obteniéndose así información sobre columnas aisladas de átomos. De acuerdo con los distintos modos de imagen descritos, la introducción de los correctores ha sido especialmente relevante en las imágenes HAADF. Como se ha descrito, en estas condiciones los elementos pesados aparecen brillantes sobre un

fondo oscuro. Con la introducción de la corrección de aberración se pueden resolver columnas aisladas separadas por distancias inferiores al Åmstrong pero además es posible detectar cambios en el contraste brillante de las mismas permitiendo análisis composicional con resolución atómica^[31-34]. Este potencial analítico de la microscopia STEM corregida se complementa con las técnicas espectroscópicas ya que, al mismo tiempo que se recoge la imagen de una columna atómica, es posible recoger información espectroscópica de dicha columna obteniéndose información estructural y analítica con resolución atómica que permite acceder al estudio de las propiedades materiales con un grado de precisión sin precedentes.

En este trabajo, se han utilizado las técnicas de imagen HAADF y ABF con resolución atómica en el microscopio JEOL ARM 200 cFEG para entender fenómenos locales relacionados tanto con la composición de la subred catiónica como aniónica, respectivamente, de los óxidos complejos preparados.

II.4. Técnicas espectroscópicas asociadas a los microscopios electrónicos de transmisión

Cuando un haz de electrones interacciona con la materia se pueden producir distintos fenómenos que podemos resumir como:

- i) Procesos primarios o directos tales como los procesos de difracción elásticos (sin pérdida de energía) e inelásticos (con pérdida de energía) del electrón incidente. Los electrones dispersados elásticamente se utilizan para formar los diagramas de difracción y las imágenes. Los electrones dispersados de forma inelástica se utilizan para obtener los espectros **EELS** (*Electron Energy Loss Spectroscopy*).
- ii) Procesos secundarios, que ocurren como consecuencia de procesos de desexcitación de los átomos en el sólido como consecuencia de la interacción del electrón incidente con electrones internos de los átomos como la emisión de rayos X, electrones Auger... dando lugar a distintos tipos de espectroscopias.

A continuación exponemos los principios básicos de las técnicas espectroscópicas **EDS** (X ray Energy Dispersion Spectroscopy) y **EELS**.

II.4.1. EDS: aspectos básicos

Esta técnica surge como consecuencia del fenómeno de interacción del haz de electrones con energía suficiente como para arrancar un electrón de las capas internas de la muestra provocando su promoción a la banda de conducción. Como queda una posición electrónica vacía en un nivel interno, otro electrón, de un nivel superior en energía, puede ocupar esta posición emitiéndose un fotón cuya energía, ΔE , es característica del elemento en cuestión (Figura II.21). En un espectrómetro EDS, los fotones se acumulan en distintos canales de energía a partir de los cuales se obtiene el espectro. El valor de la energía permite identificar el elemento, mientras que la intensidad de la señal se puede usar para la determinación semicualitativa.^[8]

A lo largo de este trabajo se utilizará la espectroscopia EDS para analizar cristal a cristal la composición catiónica promedio de las muestras preparadas.

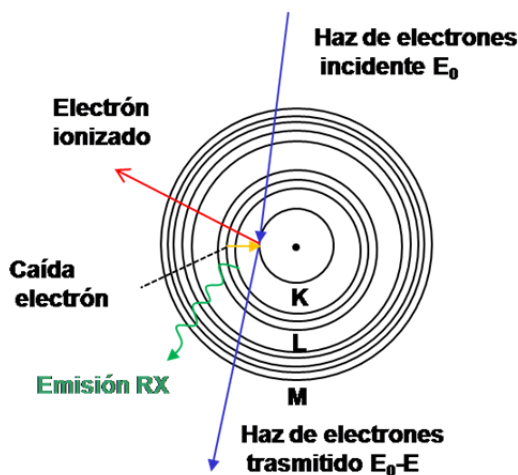


Figura II. 21.-. Representación esquemática del proceso de emisión de RX

II.4.2. EELS: aspectos básicos^[35,36]

Simultáneamente al proceso anterior, el haz incidente, que ha provocado la promoción de un electrón desde un nivel interno a otro en la banda de valencia, modifica su energía, es decir, experimenta una pérdida de energía como consecuencia de su interacción con el electrón interno. Esta pérdida de energía depende de la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados. El haz transmitido viaja por la columna del microscopio y se puede focalizar en el espectrómetro EELS (Figura II.22 a) que está constituido por un prisma magnético que desvía los electrones en función de su energía (Figura II.22 b). Los electrones que han experimentado difracción inelástica se desvían a ángulos mayores que aquéllos que no han perdido energía. Las lentes magnéticas proyectan estos electrones en el plano de dispersión en el que se sitúa una cámara CCD o fotodiodo obteniéndose el espectro EELS.

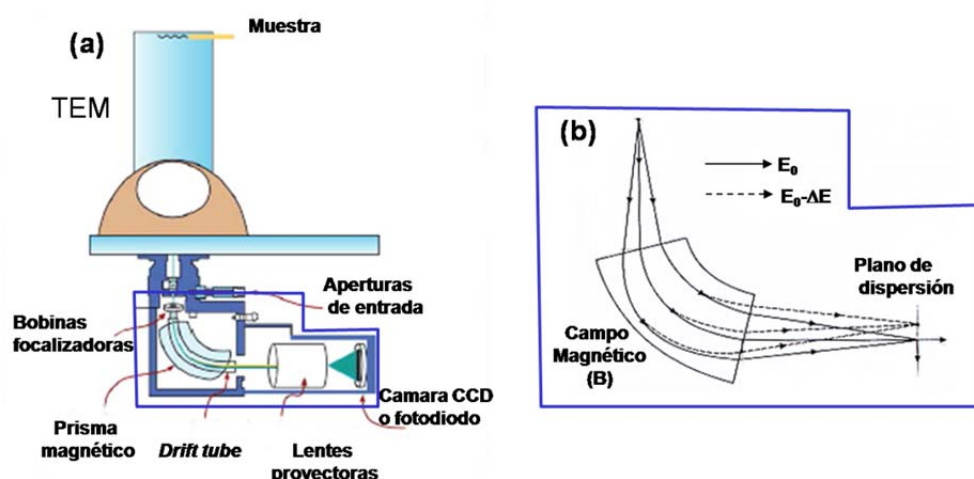


Figura II.22.- (a) Esquema general del espectrómetro EELS en un microscopio electrónico (figura adaptada de la figura 37.2 de la referencia 8; (b) esquema general del proceso de formación del espectro EELS (figura adaptada de la figura 3.1 de la referencia 36).

Un espectro EELS está constituido por un fondo continuo, sobre el que se superponen las señales características o máximos de absorción. En el eje de ordenadas se representa la intensidad de los electrones dispersados y en el eje de abscisas la pérdida de energía experimentada por el electrón incidente una vez que ha interactuado con la materia. En un espectro EELS se distinguen tres regiones de energía: i) *zero-loss*, ii) *low-loss* y iii) *core-loss*, representadas esquemáticamente

en la Figura II.23. Dichas regiones se relacionan con distintos tipos de interacciones.

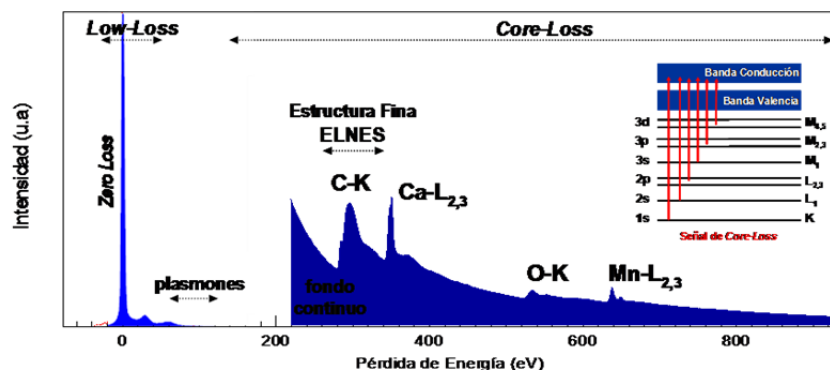


Figura II. 23.- Espectro EELS correspondiente a CaMnO_3 , en el que se indican las diferentes regiones en energía, así como las transiciones para dicha composición. En el *inset* se indican las transiciones responsables de las señales en el *core-loss*. Figura adaptada de la Tesis Doctoral de Raquel Cortés Gíl, Madrid 2007 (UCM).

Las transiciones electrónicas que ocurren en el sólido en los intervalos de energía *core* y *low loss* corresponden a dos tipos de interacciones: aquéllas que ocurren en las capas más externas o capas de valencia, respectivamente. Los electrones presentes en las capas más internas del átomo, aquéllos cuyos niveles de energía se encuentran a valores de cientos de miles de eV por debajo del nivel de Fermi, pueden promocionarse a niveles de energía no ocupados sobre el nivel de Fermi si reciben una energía igual o superior a su energía de enlace. De este modo, tienen lugar las transiciones tipo K, L, M, N... Estas transiciones se reflejan en el espectro EELS, en la región de alta energía o *core-loss*, mediante la aparición de máximos de absorción, cuya posición en energía refleja la energía de enlace y es un valor característico para cada átomo. En esta región del espectro aparecen las denominadas “líneas blancas” de los metales de transición.

Por otra parte, los electrones de las capas más externas pueden sufrir excitaciones individuales dando lugar a las transiciones entre bandas. En este tipo de transición pueden verse involucrados muchos electrones, dando lugar a los plasmones, o lo que es lo mismo, excitaciones colectivas de los electrones de valencia. Este tipo de transiciones tienen asociadas pérdidas de energía entre 0-50 eV y, por tanto, se ponen de manifiesto en la región de baja energía, *low-loss*, del espectro EELS.

Finalmente, se encuentra la región de pérdida cero, el *zero-loss*, que corresponde a aquellos electrones que no han perdido energía o esta pérdida es demasiado pequeña para ser detectada. Este tipo de interacciones puede proporcionar información sobre el espesor de la muestra. Es importante destacar que el espesor es un factor muy importante a tener en cuenta en el análisis de los espectros EELS. Una muestra con un espesor relativo superior a λ (recorrido libre medio inelástico) suele ocasionar procesos de dispersión múltiple que tienen que considerarse en la interpretación de los espectros, especialmente en la región de *core-loss*. Este fenómeno modifica considerablemente la forma del espectro por lo que, además de aumentar la contribución del fondo continuo, se pierde información de los bordes característicos en los máximos de absorción. De este modo, se considera que si la intensidad del primer plasmón es un 10% mayor que la intensidad del *zero-loss*, la muestra es demasiado gruesa para su estudio por EELS.

II.4.3. Determinación de estados de oxidación de metales de transición mediante EELS: Estructura fina de los bordes de absorción, ELNES (*Energy Loss Near Edge Structure*)

En la práctica se observa que los bordes de absorción de los sólidos muestran una estructura fina que se superpone a la forma básica, que acabamos de describir. Dicha estructura fina se conoce como ELNES (*Energy Loss Near Edge Structure*) y EXEFS (*Extended Energy Loss Fine Structure*) (Figura II. 24). El ELNES es la parte de mayor intensidad y se extiende entre 30-40 eV por encima del umbral del borde en la región del *core-loss*. La estructura fina representa los estados electrónicos posibles por encima del nivel de Fermi de un átomo cuando se ioniza y, por tanto, aporta información de su estructura cristalográfica local y enlace químico. A mayores energías, EXEFS se relaciona con efectos de dispersión múltiple.

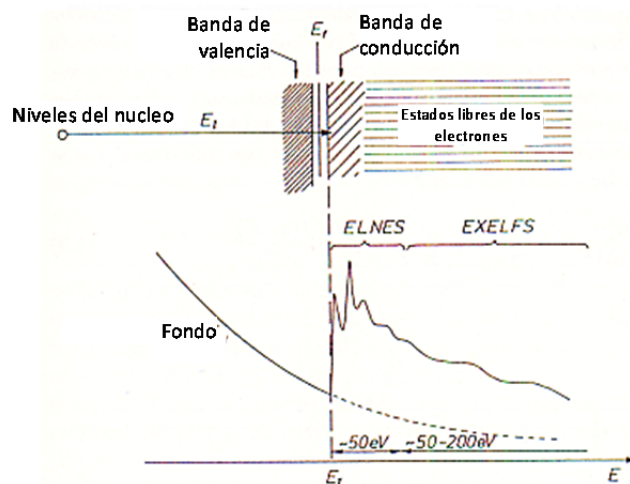


Figura II.23.- Representación esquemática de la estructura fina ELNES que, por encima del umbral E_t , refleja la densidad de estados (DOS) sin ocupar a partir de la excitación de un electrón interno del *core level* la densidad de estados ocupados.

En este trabajo el estudio se ha centrado en la zona del *core-loss*, lo que permite identificar los elementos presentes así como el estado de oxidación del metal de transición (Mn) en los óxidos estudiados, a partir del estudio ELNES de los máximos de absorción O-K y Mn-L que varía en función del estado de oxidación del metal.

El borde de absorción del Mn consiste en dos líneas blancas (L_3 y L_2) debidas a las transiciones desde los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ a los estados 3d no ocupados del átomo excitado (Figura II.25). Al aumentar el estado de oxidación estas líneas se desplazan hacia mayores valores de energía, como puede verse en la Figura II.25 que recoge el borde $L_{2,3}$ para tres compuestos de manganeso: CaMnO_3 , LaMnO_3 , y CaMnO_2 en los que el estado de oxidación del Mn es IV, III y II, respectivamente. Estos óxidos se han sintetizado en este trabajo para su uso como patrones. Para ello se ha realizado un estudio preciso de su composición catiónica y aniónica a través de espectroscopia EDS y análisis termogravimétrico, respectivamente. Además, también se conoce que la relación de intensidades entre las líneas L_3/L_2 es característica para cada estado de oxidación.^[35] De este modo, a lo largo de este trabajo se utilizarán los espectros correspondientes a las muestras de referencia, adquiridos en el mismo equipo que las muestras sintetizadas, objeto de estudio, para estudiar el estado de oxidación del manganeso en los distintos compuestos. Se

comparará tanto la posición en energía como la relación de intensidades entre las líneas L_3/L_2 .

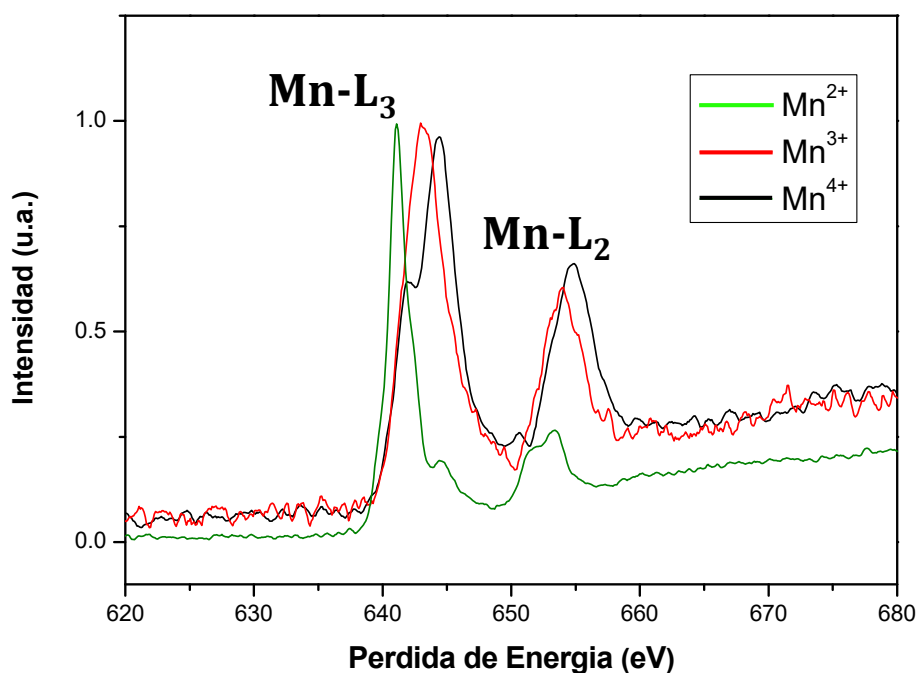


Figura II. 25.- Representación de la señal $Mn-L_{2,3}$ para las referencias $CaMnO_3$ (Mn^{4+}), $LaMnO_3$ (Mn^{3+}) y $CaMnO_2$ (Mn^{2+}).

Por otra parte, el borde O-K, relacionado con la transición de electrones $1s$ a niveles $2p$, también muestra cambios significativos cuando el estado de oxidación del manganeso se modifica en los óxidos. En la Figura II.26 puede observarse la estructura fina del borde O-K para la disolución sólida $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ^[37]: i) un pre-pico, justo al lado del umbral de la señal, en torno a 530 eV, un segundo pico, en torno a 535 eV y un tercer pico en torno a 540 eV. La figura refleja como al aumentar el contenido en Ca, y modificarse el estado de oxidación del manganeso, cambia la estructura fina del borde O-K. Se han descrito dos procedimientos para obtener información del estado de oxidación del manganeso. Por una parte, a partir de los cambios de intensidad entre el pre-pico y el primer pico y, por otra, a partir de las diferencias en la posición de ambos picos. Este último método se considera más preciso^[37] y será el que utilizemos en este trabajo.

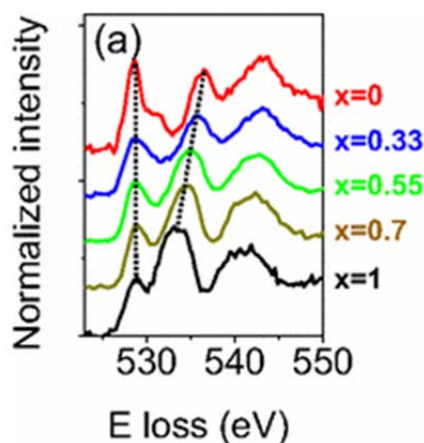


Figura II.26.- Estructura fina del borde O-K para la disolución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Figura adaptada de la referencia 37.

II.4.4. Resolución en Energía: Fuente y espectrómetro

La resolución en energía es un factor fundamental que hay que tener en cuenta en la optimización del estudio de las estructuras finas de los bordes de los metales $L_{2,3}$ y del borde K del O. Para poder extraer el máximo de información de la estructura fina de un borde de absorción, es necesaria una resolución en energía instrumental mejor, o al menos igual, que la correspondiente al tránsito entre los estados inicial y final. En un microscopio de transmisión convencional, la resolución en energía está limitada por la dispersión en energía de la fuente de electrones, en torno a 1.0 eV para un cátodo de LaB_6 . Para acceder al estudio de la estructura electrónica y efectos de enlace en la estructura fina es necesario que la resolución en energía se aproxime 0.1 eV. Hoy en día esto es posible a través de dos alternativas: i) el uso de microscopios electrónicos con fuentes de emisión cFEG o bien mediante ii) el uso de monocromadores. Pero además, también ha sido fundamental el desarrollo de la óptica de los espectrómetros que permiten usar ángulos de colección altos (facilitando que llegue más señal en el espectrómetro) manteniendo una buena resolución en energía. Esto es posible ya que estos nuevos sistemas son capaces de corregir la aberración de alto orden.

Como ya hemos indicado, en este trabajo se ha utilizado un microscopio corregido en sonda equipado con cañón de electrones cFEG con una dispersión en energía de

0.3 eV. Por otra parte, el espectrómetro acoplado es un GIF Quantum ER con un sistema de lentes capaz de corregir hasta la aberración de quinto orden lo que permite utilizar ángulos de colección altos (>100 eV) con resolución en energía de 0.3 eV. En la figura II.27 se representan conjuntamente dos picos de pérdida cero (ZL) adquiridos en un microscopio de transmisión (JEOL JEM 300 FEG) con fuente de emisión de campo pero con un espectrómetro convencional (GATAN Enfina) y en un microscopio con corrección de aberración en la lente condensadora y fuente de emisión (ARM 200 cFEG) equipado con un espectrómetro GIF Quantum ER. Puede verse, con claridad, cómo en el segundo caso aumenta la resolución en energía (medida de la anchura del pico ZL a media altura).

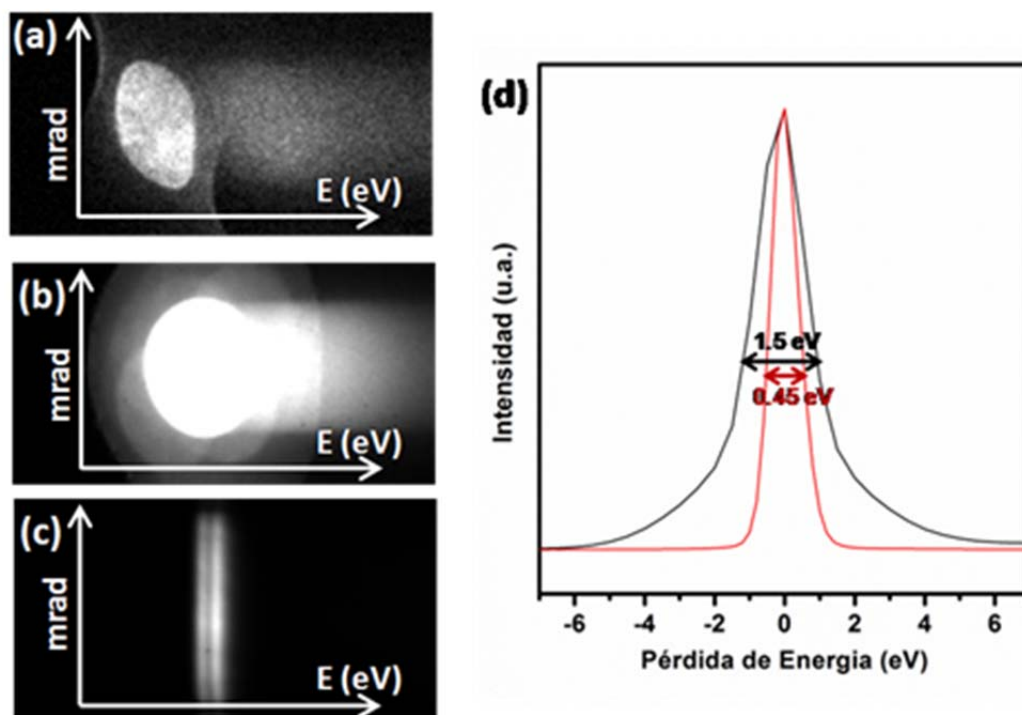


Figura II. 27.- (a) Imagen 2D recogida en la cámara del espectrómetro mostrando aberraciones de alto orden a lo largo del eje angular; (b) misma imagen que en (a) después de corregir las aberraciones de alto orden; (c) señal EELS experimental tras corregir las aberraciones de alto orden que muestra dos señales EELS separadas por 0.35 eV a lo largo de ~ 100 mrad; (d) comparación de la señal Zero Loss adquirida en un microscopio JEOL-JEM300 (línea negra) equipado con un espectrómetro Enfina y un microscopio JEOL-JEMARM200cF (línea roja) equipado con un Quantum GIF con corrección de aberración hasta 3º orden. La anchura a media altura de la señal Zero Loss indica la resolución en energía conseguida.

II.4.5. Calibración de los espectros

Una vez asegurada que la resolución en energía es adecuada para poder determinar diferencias en los estados de oxidación de un elemento, es necesario estar seguros de que la señal está perfectamente calibrada, es decir, que no está desplazada de la posición en energía que le corresponde, con objeto de evitar ambigüedades en la determinación. Para ello es posible el uso de patrones internos como, por ejemplo, la señal del pre-pico del carbono (presente en las rejillas) cuya posición en energía se conoce sin ambigüedad. Sin embargo, esto no es siempre posible debido a la dificultad de encontrar un patrón interno cuya señal aparezca en el margen de energías en el que se está trabajando.

Esta problemática se ha salvado en este trabajo haciendo uso de la capacidad del espectrómetro GIF Quantum ER para adquirir espectros en dos márgenes o ventanas de energía simultáneamente (Dual EELS). Este sistema consta de un prisma capaz de hacer a muy alta velocidad un desplazamiento entre dos regiones de energía con lo que es capaz de registrar dos señales de manera sincronizada y simultáneamente.

Desde el punto de vista práctico, este sistema permite recoger simultáneamente la señal de interés y el pico ZL (ver figura II. 28). Así si la señal del cero se desliza del valor de 0.0 eV se puede corregir y aplicar dicha corrección a la señal de interés. De este modo, evitamos la incertidumbre en la posición en la energía de una señal EELS concreta y, por tanto, en la identificación de los estados de oxidación. Este sistema además también puede ser útil cuando se quieren identificar elementos cuyos bordes de adsorción aparezcan a energías muy diferentes y la limitación en la dispersión en energía no permita adquirirlos en una única ventana de energía.

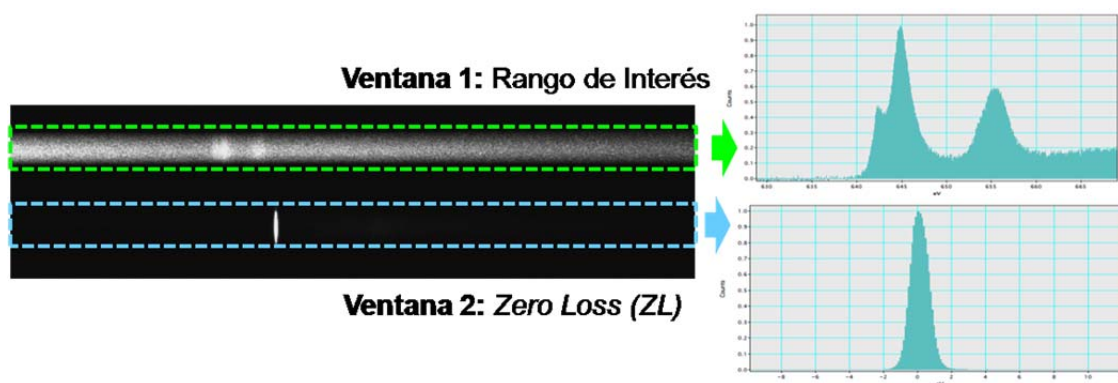


Figura II. 28.- Espectros EELS correspondientes a la adquisición simultánea de dos ventanas de energía: una para la región de interés (marcada en verde en el espectro 2D) y otra para el ZL (marcada en azul en el espectro 2D). Se muestran tanto los espectros 2D como la representación convencional (I/pérdida de energía).

II.4.6. Modos de adquisición: Espectro-imagen

Los modos de adquisición de espectros EELS son los siguientes: i) modo puntual; ii) modo espectro-imagen y iii) modo de imagen filtrada.

La adquisición de espectros puntuales puede realizarse tanto en modo CTEM como en STEM. En ambos casos, el haz de electrones o sonda se sitúa sobre la zona objeto de estudio y se adquiere un único espectro EELS en el rango de energía apropiado. En el modo espectro- imagen es necesario trabajar en STEM ya que en este caso, la sonda de electrones se desplaza sobre una zona determinada de la muestra, que puede ser una línea o un área. Por lo tanto, se obtienen espectros en distintas posiciones dependiendo de las condiciones experimentales. Finalmente, es posible obtener imágenes filtradas en energía (EFTEM) trabajando con un haz de electrones paralelo. Para ello, una vez que los electrones transmitidos han sido separados por el prisma magnético se seleccionan aquellos que tienen una energía específica, correspondientes a un determinado elemento, utilizando una rendija cuyo tamaño puede variar entre 2-30 eV y puede situarse sobre cualquier zona del espectro EELS.

En el modo espectro-imagen este caso, la información analítica se recoge en función de la posición de la sonda. Además, en estas condiciones se recoge la señal HAADF en la misma posición donde se adquiere el espectro. La adquisición en

modo espectro-imagen en un área genera un cubo de datos en tres dimensiones: posición x e y en el plano y pérdida de energía a lo largo de z (Figura II.29). La adquisición simultánea de la señal HAADF y los espectros EELS lleva a establecer una correlación exacta entre la información espectroscópica y la información estructural de la zona analizada. Gracias a la corrección de aberración en la lente condensadora es posible la identificación de columnas atómicas individuales e incluso la detección de átomos aislados debido a la alta sensibilidad de la técnica como consecuencia del aumento de la corriente con respecto a una sonda no corregida. Además, el espectrómetro utilizado (GIF quantum) permite optimizar la calidad de los espectro-imagen recogidos como consecuencia de la alta velocidad a la que opera haciendo posible la adquisición de 1000 espectros por segundo.

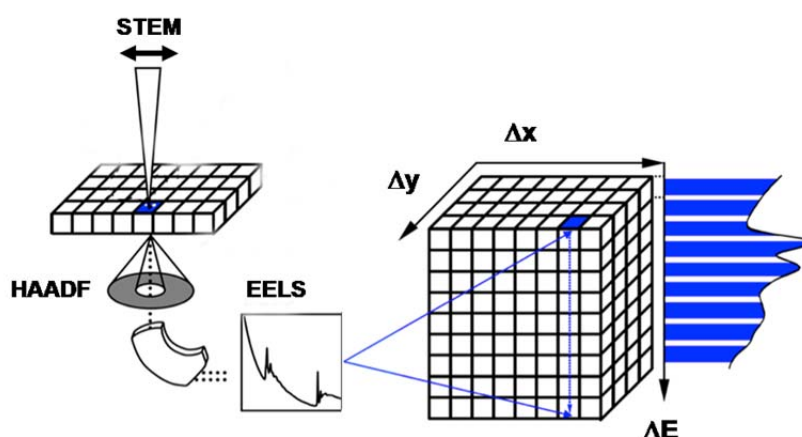


Figura II.29.- Representación esquemática del proceso de adquisición en modo espectro imagen. El cubo de datos representa la imagen HAADF en el plano xy y los espectros EELS en la dirección perpendicular.

En este trabajo se ha utilizado tanto el modo puntual como en espectro imagen. En ambos modos, se ha trabajado en STEM en un microscopio electrónico corregido en sonda.

II.4.7 Análisis estadístico de los datos EELS: análisis de componentes principales, PCA (*Principal Component Analysis*)

Para llevar a cabo la interpretación de los datos del espectro-imagen o mapa químico es importante conseguir datos en los que la relación señal ruido sea lo mayor posible. Por este motivo, es habitual el uso de técnicas de análisis estadístico multivariable (MSA: *Multivariant Statistical Analysis*) para su correcta interpretación. En este trabajo se ha utilizado la rutina de análisis conocida como PCA, a través de la herramienta de análisis “Hyperspy”^[38] permitiendo reducir la dimensionalidad de un número elevado de datos al mínimo número de componentes necesarios para describir el espectro original sin que se pierda información significativa.

II.5. Bibliografia

- [1] Abbe E Ueber *die Grenzen der geometrischen Optik. Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft. Sitzungsberichte* 14: 71–109 **(1880)**.
- [2] J. J. Thomson, "*Cathode Rays*," *Royal Institution Proceedings* 15, 419 **(1897)**.
- [3] L. de Broglie. *Ann. De Phys.* 10e série, t. III, **(1925)**.
- [4] C. J. Davisson y L. H Germer. *Proceedings of the National Academy of Sciencies of the United States of America* 14, 317 **(1928)**.
- [5] H. Bush. *Annalen der Physik* 81, 974 **(1926)**.
- [6] M. Knoll, E. Ruska. *Ann. Physik* 12, 607 **(1932)**.
- [7] P. W. Hawkes. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 367, 3637 **(2009)**.
- [8] David B. Williams, C. Barry Carter en *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. Plenum Press. New York-London **(2009)**.
- [9] Rolf Erni en *Aberration-Corrected Imaging in Transmission Electron Microscopy An Introduction*. Imperial College Press. London **(2010)**.
- [10] *Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy*. Editado por R. Brydson. John Wiley&Sons **(2011)**.
- [11] O. L. Krivanek, N. Dellby, A. R. Lupini *Ultramicroscopy* 78, 1 **(1999)**.
- [12] O. Scherzer. *Zeitschrift für Physik* 101, 23 **(1936)**.
- [13] O. Scherzer. *Zeitschrift für Physik* 101, 593 **(1936)**.
- [14] Hovmüller. *Ultramicroscopy* 41, 121 **(1992)**.
- [15] A. I. Kirkland, W. O. Saxton, K.-L. Chau, K. Tsuno, M. Kawasaki. *Ultramicroscopy* 57, 355 **(1995)**.
- [16] M. von Ardenne. *Z. für technische Physik* 19, 407 **(1938)**.

- [17] O. Scherzer. *Optik* 2, 114 **(1947)**.
- [18] O. L. Krivanek, P. D. Nellist, N. Dellby, M.F. Murfitt, Z. Szilagyi. *Ultramicroscopy* 78, 1 **(1999)**.
- [19] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, *Nature* 392, 5 **(1998)**.
- [20] D. Shindo y K. Hiraga en *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*. Springer-Verlag Tokyo **(1998)**.
- [21] O. Scherzer. *J. of Applied Physics* 20, 20 **(1949)**.
- [22] M. A. O'Keefe, P. R. Buseck y S. Ijima. *Nature* 274, 322 **(1978)**.
- [23] M. von Ardenne. *Z. für Physik* 109, 553 **(1938)**.
- [24] A. V. Crewe, *Science* 154, 729 **(1966)**
- [25] L. Reimer en *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer **(1997)**.
- [26] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.* 95, 200895 **(2009)**.
- [27] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, Y. Ikuhara *Ultramicroscopy* 110, 903 **(2010)**.
- [28] E. M. James, N. D. Browning. *Ultramicroscopy* 78, 125 **(1999)**.
- [29] O. Krivanek, P. D. Nellist, N. Dellby, M. F. Murfitt, Z. Szilagyi. *Ultramicroscopy* 96, 229 **(2003)**.
- [30] Y. Sawada, H. Shimura, N. Saton, K. Okunishi, E. Hosokawa, F. Shibata, N. Ikuhara, *Microscopy and Microanalysis* 20, 124 **(2014)**.
- [31] S. J. Pennycook, M. Varela, C. J. D. Hetherington, A.I. Kirland, *MRS Bulletin* 31, 36 **(2006)**.
- [32] O. L. Krivanek, T. C. Lovejoy, N. Dellby. *J. Microscopy*. 259, (3), 165 **(2015)**.

- [33] M. D. Rossell, R. Erni, M. P. Prange, J.-C. Idrobo, W. Luo, R. J. Zeches, S. T. Pantelides, R. Ramesh. *Phys. Rev. Lett.* 108, 047601 **(2012)**.
- [34] Steffi Y. Woo, Matthieu Bugnet, Hieu P. T. Nguyen, Zetian Mi, G. A. Botton, *Nano Lett.* 15 (10), 6413 **(2015)**.
- [35] R. F. Egerton, en *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press. New York-London **(1996)**.
- [36] Rik Brydson, en *Electron Energy Loss Spectroscopy*, Taylor & Francis **(2001)**.
- [37] M. Varela, M. P. Oxley, W. Luo, J. Ç. Tao, M. Watanabe, A. R. Lupini, S.T. Pantelides, S. J. Pennycook *Phys. Rev. B* **79**, 085117 **(2009)**.
- [38] <http://hyperspy.org>; DOI 10.5281/zenodo.16850.

III. Evidencia Experimental del Modelo

Atractor de Huecos

III.1. Introducción

Establecer la relación entre la composición química, la estructura y las propiedades constituye una de las claves para el desarrollo de materiales avanzados. De hecho, los dispositivos tecnológicos basados en sistemas con electrones fuertemente correlacionados son muy sensibles a pequeños cambios en las variaciones de composición, que pueden introducir cambios sustanciales en las propiedades eléctricas y magnéticas. Este es el caso del sistema $\text{Ln}_{1-x}\text{AT}_x\text{MnO}_3$ (AT=alcalinotérreo) con estructura derivada del tipo estructural perovskita. Efectivamente, el diagrama de fases magnéticas y propiedades de transporte de este sistema, particularmente en el margen de composición donde coexisten orden FM y AFM ha sido ampliamente estudiado y todavía es objeto de discusión.^[1-5] La mayoría de las investigaciones se han basado en la necesidad de comprender el particular comportamiento de la conductividad eléctrica de estos materiales y, en concreto, el origen de su magnetorresistencia colosal y las características de la transición metal-aislante en la región próxima a la temperatura de Curie (T_c). Esta temperatura caracteriza la transición de un estado FM de baja temperatura a otro paramagnético (PM) de alta temperatura. Diferentes experimentos describen este estado FM, en la región de baja concentración de dopante alcalinotérreo, bien como consecuencia de estados intermedios en los cuales los espines están inclinados, generando un momento magnético, conocido como *canting* de espin,^[6] o bien como un sistema bifásico formado por regiones separadas con orden FM y AFM que, sin embargo, no explica el confinamiento de los nanoclusters generados.

El mecanismo de doble canje propuesto por Zener^[7] y complementado por Gennes^[6] para explicar el orden FM y el inicio de la conductividad metálica requiere la inclusión de la influencia de los efectos de las distorsiones de la red,^[8,9] lo que conduce a un diagrama de fases bastante complejo en función de la concentración de dopante alcalinotérreo (x) y de la temperatura. Además, algunas predicciones,^[2] tales como la existencia de clusters de polarones FM que incluyen tres iones manganeso, han sido confirmadas por diferentes experimentos,^[10] de forma que, al aumentar el valor de x , estos clusters primero crecen y, finalmente, alcanzan el estado metálico por percolación.

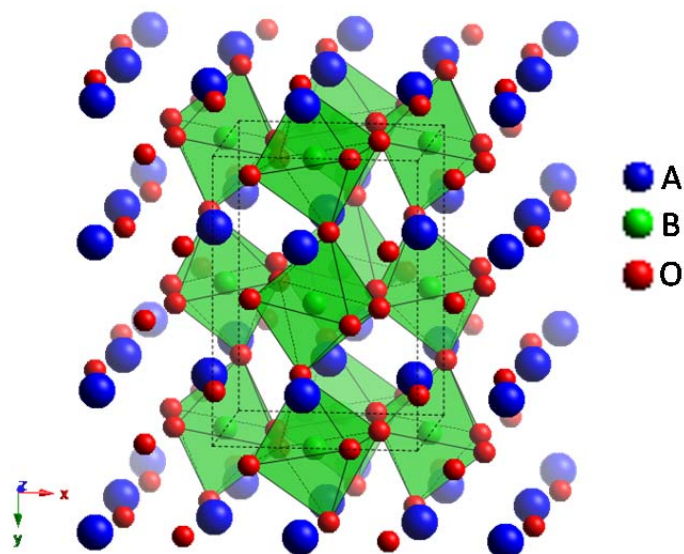


Figura III.1.- Modelo estructural de una perovskita de simetría ortorrómbica.

En el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con estructura perovskita, los huecos Mn^{4+} se pueden generar por sustitución de Ca^{2+} por La^{3+} en el centro de los cubos que definen la celda unidad perovskita básica. Sin embargo, en investigaciones previas se ha asumido normalmente que sólo la concentración total de Mn^{4+} tiene influencia en el comportamiento magnético y eléctrico y, como consecuencia, el papel de los iones Ca^{2+} se ha restringido al de proporcionar Mn^{4+} al sistema, ya que el valor de x es, para esta fórmula general, siempre igual al contenido en Mn^{4+} . De esta forma, la presencia de Mn en distintos estados de oxidación, Mn^{3+} y Mn^{4+} , posibilita el fenómeno de doble canje.

El primer diagrama de las fases eléctricas y magnéticas del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) publicado por Schiffer *et al*^[11] muestra la coexistencia de un estado FM y metálico (M) en el intervalo de composición $0.15 \leq x \leq 0.5$. Estudios posteriores han puesto de manifiesto un comportamiento más complejo debido a la coexistencia de numerosas fases eléctricas y magnéticas que varía en función de x . En las figuras III.2.a y b se representan los diagramas de fases publicados por Cheong *et al* y Moreo *et al*^[12,13] que muestran la coexistencia de fases ferromagnéticas (FM) y metálicas (M), embebidas en otras antiferromagnéticas (AFM) y aislantes (A) que pueden, para determinados valores de x , presentar orden de cargas (OC). La coexistencia de diferentes fases magnéticas para una misma composición química ha recibido el nombre de “separación de fases”. Esta gran diversidad de fenómenos en competición provoca que estos materiales exhiban comportamiento

magnetorresistente, y en el caso concreto del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, una solución sólida del tipo perovskita en todo el margen de composición, con magnetorresistencia colosal de hasta $10^6\%$ para un valor de $x = 0.5$. [12,14]

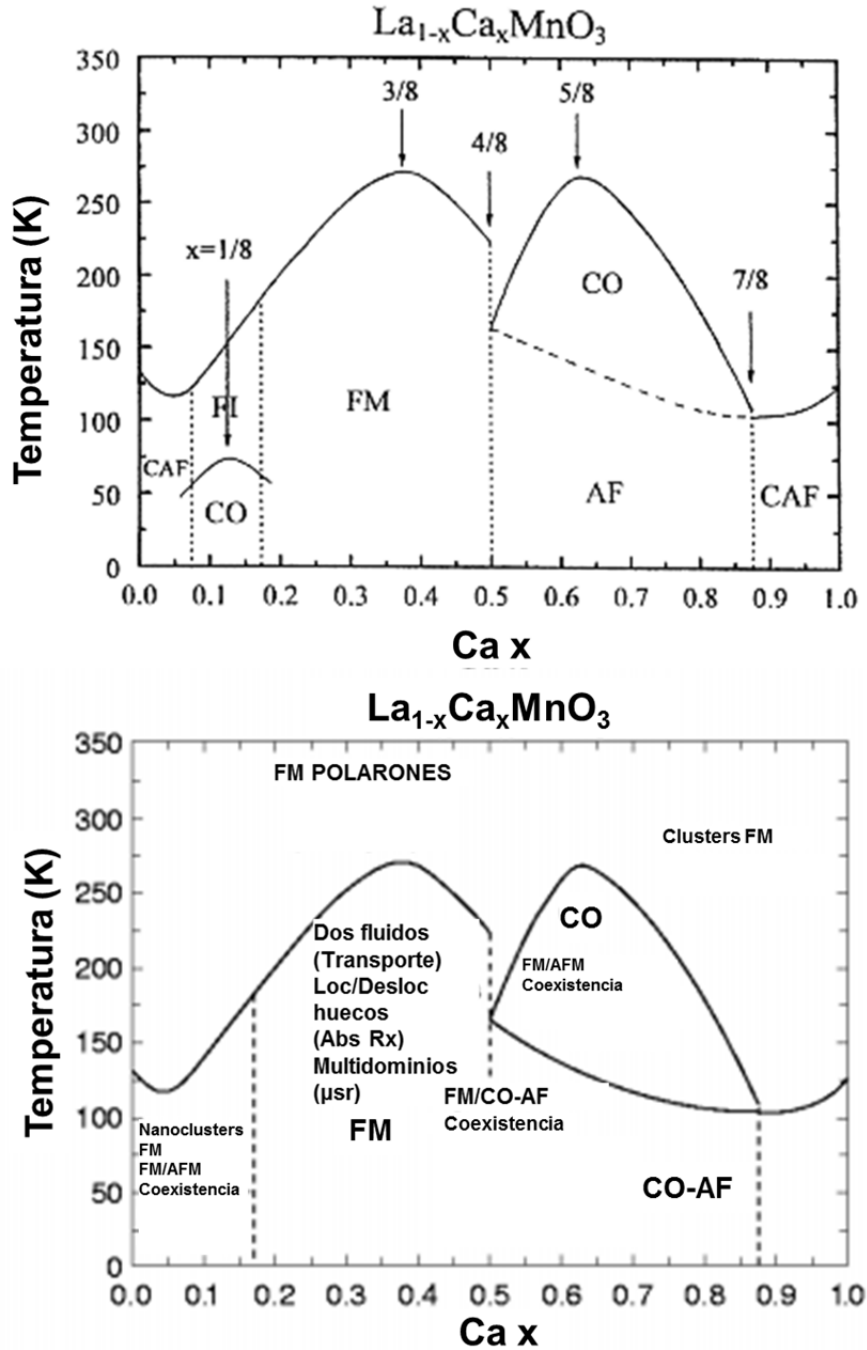


Figura III.2.- (a) Diagrama de fases magnéticas y eléctricas correspondientes al sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ propuesto por Cheong^[12] y (b) el correspondiente al propuesto por Moreo *et al.*^[13]

A pesar del enorme esfuerzo dedicado al estudio de estas fases, motivado por su carácter MR y por el papel que ejercen, entre otros, los estados de orden de cargas

y orbital,^[15,16] el comportamiento a nivel atómico de este sistema sigue sin estar completamente explicado. La principal dificultad surge cuando la concentración de dopante es muy pequeña. Por ejemplo, para $x \leq 0.15$, los clusters metálicos que presentan comportamiento FM por doble canje están aislados en “clusters” nanométricos y embebidos en una matriz aislante a larga distancia. Si solamente se tuviera en cuenta un mecanismo de doble canje, debería observarse conductividad metálica y orden FM en todo el margen $0 \leq x \leq 1$. Sin embargo, el comportamiento real difiere de esta situación ideal ya que se observa comportamiento aislante para $x \leq 0.15$. Esto puede comprenderse asumiendo que la itinerancia electrónica no se produce a lo largo de todo el cristal, sino que se restringe a los nanoclusters individuales FM-M embebidos en la matriz AFM y aislante.

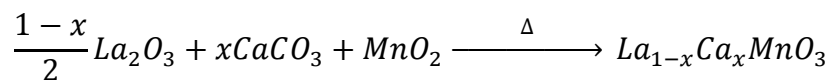
Para explicar el origen de estos clusters, en trabajos anteriores^[17-20] se ha propuesto un modelo basado en el hecho de que en la región de bajo contenido en Ca, los iones divalentes Ca^{2+} , además de proporcionar huecos (Mn^{4+}) al sistema, ejercen el papel de atracción de estos huecos, localizándolos en su entorno de coordinación. Este efecto de localización de huecos explica la coexistencia de Mn^{3+} y Mn^{4+} entorno al catión dopante y conduce a interacciones de doble canje y, por tanto, a nanoclusters que son localmente conductores y FM. En los citados trabajos se muestra experimentalmente este modelo de atracción de huecos introduciendo vacantes catiónicas en la subred catiónica A de la perovskita. De esta forma, se pueden preparar materiales con concentraciones de Ca^{2+} y Mn^{4+} diferentes y se desliga la relación lineal entre el valor de x (concentración de Ca^{2+}) y la concentración de Mn^{4+} que aparecen en los diagramas de fases magnéticas y eléctricas, generando diagramas tridimensionales de composición-comportamiento diferentes a los clásicos bidimensionales.^[21] Efectivamente, introduciendo vacantes catiónicas en la subred A de la perovskita, se pueden preparar materiales con un contenido en Ca inferior a 0.15 por fórmula unidad y una concentración de Mn^{4+} del orden del 28% que, a pesar de presentar orden FM, son aislantes. El hecho de que el Ca^{2+} ocupe posiciones cristalográficas definidas, es decir, que no difundan a lo largo de la estructura, imposibilita que los huecos electrónicos (Mn^{4+}) se desplacen por la misma mediante el fenómeno de doble canje, ya que rompería la electroneutralidad de la red cristalina. De esta manera se

pone de manifiesto que si los huecos quedan confinados en torno al Ca^{2+} , para valores pequeños de x cada ion Ca^{2+} estará rodeado por 7 iones Mn^{3+} y uno Mn^{4+} , mientras el resto del material estará formado por $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$. Si ese cluster aislado que contiene Ca^{2+} no tiene otro ion divalente vecino, el cluster FM queda confinado, generando la conducción en sólo una pequeña zona del material, que está embebida en una matriz aislante y AFM. Para que todo el material adquiera carácter conductor, la concentración mínima de iones Ca^{2+} , que permite percolación eléctrica es, en un sistema perfectamente ordenado, incluido orden entre los iones Ca^{2+} y La^{3+} , $x=0.125$.

Con objeto de validar experimentalmente este modelo atractor de huecos y aportar nueva información, resulta necesaria una observación directa de los huecos y de la distribución espacial de los clusters. Hasta ahora, se ha utilizado la microscopia de efecto túnel para identificar la distribución espacial de los huecos en la superficie de una lámina delgada de una manganita magnetorresistente observándose un cluster de huecos a corta distancia. Sin embargo, no muestra que esta distribución esté relacionada con la posición de los iones divalentes, como requeriría un análisis composicional a nivel atómico.^[22] En este capítulo se muestra evidencia experimental directa de que los huecos y los iones divalentes tienden a estar estrechamente correlacionados de acuerdo con la información suministrada por la microscopía electrónica de transmisión barrido (STEM) con aberración corregida. Esta técnica, combinada con la espectroscopía por pérdida de energía de los electrones (EELS), proporciona información composicional en la nanoescala con resolución atómica.

III.2. Síntesis del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.05, 0.10$ y 0.5)

La síntesis de las fases de composición $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ se llevó a cabo, de acuerdo con la información bibliográfica^[23] mediante el método cerámico a partir de la mezcla de las cantidades estequiométricas de los reactivos La_2O_3 , CaCO_3 y MnO_2 , según la reacción:



Los óxidos La_2O_3 y MnO_2 se trataron previamente a 900 y 150 °C con el fin de descarbonatar y deshidratar, respectivamente. En cada caso, la mezcla de reactivos se homogeneizó en un mortero de ágata y se introdujo en un horno en un crisol cerámico. Inicialmente, dicha mezcla se trató a 850 °C durante 12 h con objeto de descomponer el CaCO_3 . Posteriormente, se subió la temperatura a 1300 °C con un gradiente de temperatura de 6 °C/min. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 6 días (144 horas) con moliendas intermedias cada 48 horas. Los procesos de enfriamiento fueron siempre rápidos en aire.

Finalizado este tratamiento, la muestra de composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ queda preparada mientras que para las composiciones $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ se procedió a realizar un recocido adicional a la misma temperatura, 1300°C, durante 24 horas más, para posteriormente realizar un enfriamiento mucho más rápido volcando el crisol con la muestra en nitrógeno líquido. Este proceso es necesario para obtener una fase de simetría ortorrómbica (Pnma) y no romboédrica (R-3c).

Una vez finalizados los tratamientos térmicos, el estudio mediante difracción de RX confirmó la estabilización de las tres fases puras con estructura tipo perovskita y simetría ortorrómbica. A partir de aquí, y de acuerdo con la bibliografía,^[23] las muestras $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con $x=0.05$ y 0.1 , se sometieron a un recocido a 1300 °C en un horno tubular en corriente de oxígeno durante 24 horas seguido de enfriamiento muy lento (2 °C/min) hasta temperatura ambiente. El propósito de dicho recocido es evitar la presencia de vacantes aniónicas de modo que el contenido en oxígeno sea 3.

III.2.1. Análisis composicional

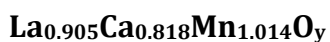
III.2.1.1. Composición catiónica

El estudio de la composición catiónica promedio se ha llevado a cabo en una microsonda (EPMA) acoplada a un microscopio JEOL JXA-89000M. Se han analizado 10 áreas distintas de varios μm obteniéndose una relación catiónica de acuerdo con la nominal, dentro del error experimental (1-5%). En la tabla III.1 se muestran los análisis realizados, así como el valor promedio.

Tabla III.1 Composición catiónica, en % atómico, correspondiente a la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$

	% atómico Mn	% atómico La	% atómico Ca
1	1.0298	0.9138	0.0847
2	1.0275	0.9160	0.0846
3	1.0258	0.9160	0.0846
4	1.0439	0.9039	0.0782
5	1.0296	0.96111	0.0879
6	1.0262	0.9152	0.0879
7	1.0287	0.9148	0.0848
8	1.0263	0.9177	0.0840
9	1.0153	0.9293	0.0831
10	1.0282	0.9183	0.0803
Promedio	1.0276	0.9172	0.0829

El resultado promedio de la fórmula por microsonda para la muestra es:



Además, se ha realizado un estudio mediante EDS en el microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100 analizando la composición de 20 cristales. La media de los datos conduce a una buena relación catiónica para todas las muestras estudiadas en este capítulo. (Tabla III.2 a, b y c).

Tabla III.2.(a).- Composición catiónica, en % atómico, correspondiente a la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$

$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$		
Ca	La	Mn
5.59	43.03	51.37
$\text{La}_{0.863}\text{Ca}_{0.111}\text{Mn}_{1.027}\text{O}_x$		

Tabla III.2.(b).- Composición catiónica, en % atómico, correspondiente a la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$

$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$		
Ca	La	Mn
2.16	45.40	52.43
$\text{La}_{0.908}\text{Ca}_{0.043}\text{Mn}_{1.048}\text{O}_x$		

Tabla III.2.(c).- Composición catiónica, en % atómico, correspondiente a la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$		
Ca	La	Mn
24.49	28.12	47.39
$\text{La}_{0.490}\text{Ca}_{0.562}\text{Mn}_{0.948}\text{O}_x$		

III.2.1.2. Composición aniónica

El contenido de oxígeno de los materiales se determinó mediante análisis termogravimétrico en una termobalanza Cahn D200. El compuesto de partida se calentó en una atmósfera reductora (0.3 atm He/0.2 atm H₂) a 6 C/min hasta 950° C, temperatura a la cual ya no se observa pérdida de peso, w (figura III.3). Los productos de la reducción se analizaron mediante difracción de rayos X, obteniéndose: La₂O₃, CaO y MnO. Conocidos los pesos inicial y final, es posible calcular el contenido de oxígeno (y) del material de partida, que corresponde a y = 3.0.

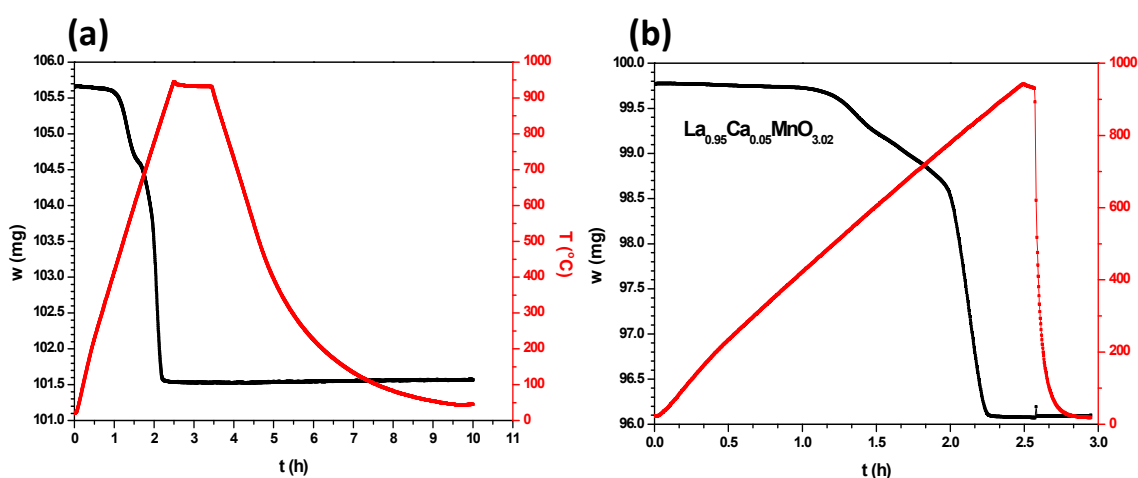


Figura III.3.- Termograma correspondiente a la reducción total de (a) La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃ y (b) La_{0.95}Ca_{0.05}MnO₃.

III.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

III.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los diagramas de DRX correspondientes a la muestras $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, tras el tratamiento térmico final en atmósfera de oxígeno, se muestran en la figura III.4 a-c. Los máximos de difracción se pueden asignar a una celda unidad tipo perovskita de simetría ortorrómbica Pnma, de acuerdo con la información bibliográfica.^[23]

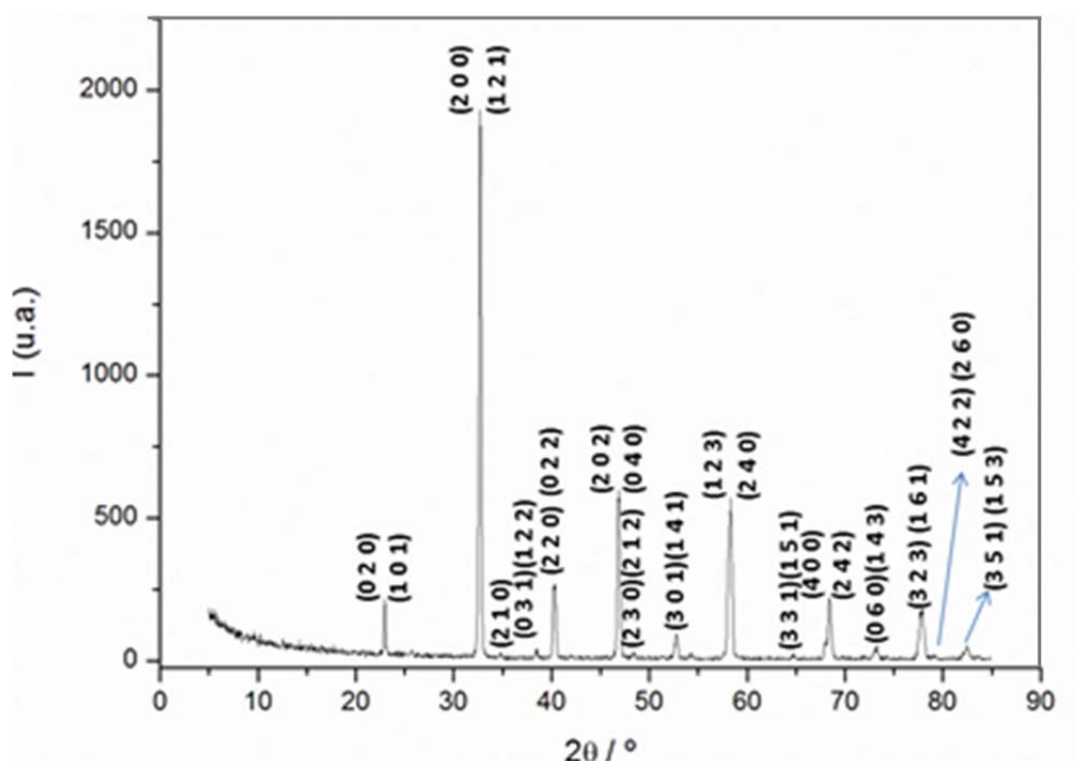


Figura III.4.-(a) Diagrama de DRX correspondiente a la fase de composición $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ indexada en base a una celda unidad perovskita de simetría ortorrómbica Pnma y parámetros de red $a=0.552$ nm $b=0.771$ nm y $c=0.549$ nm.

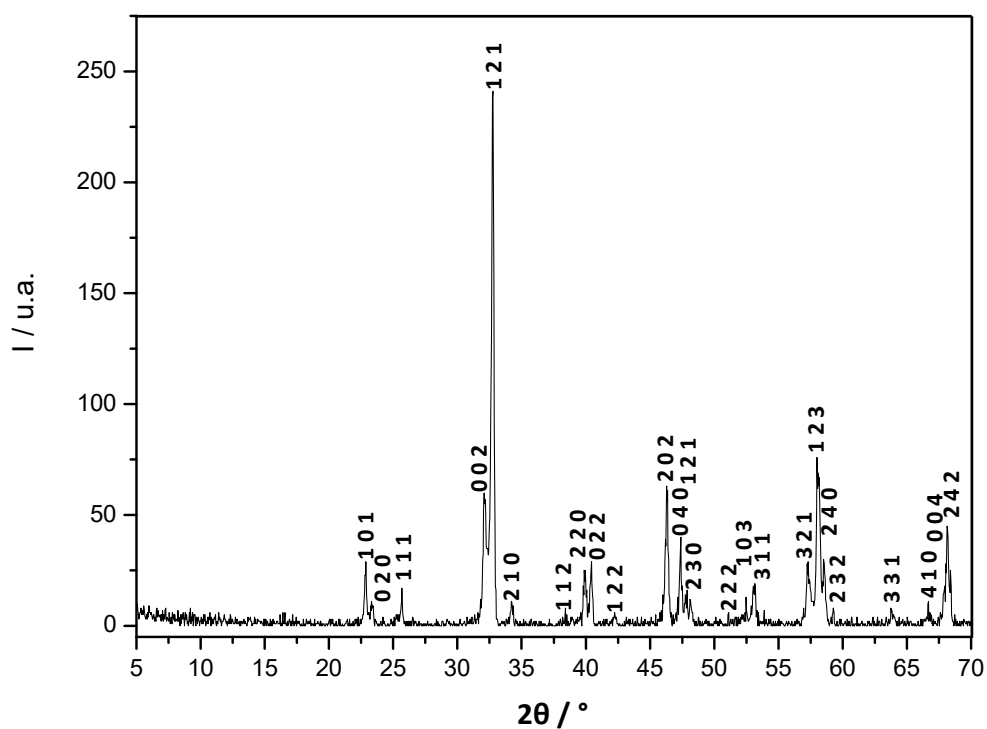


Figura III.4.-(b) Diagrama de DRX correspondiente a la fase de composición $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$, indexada en base a una celda unidad perovskita (ortorrómbica) Pnma y parámetros de red $a=0.556$ nm $b=0.754$ nm y $c=0.552$ nm.

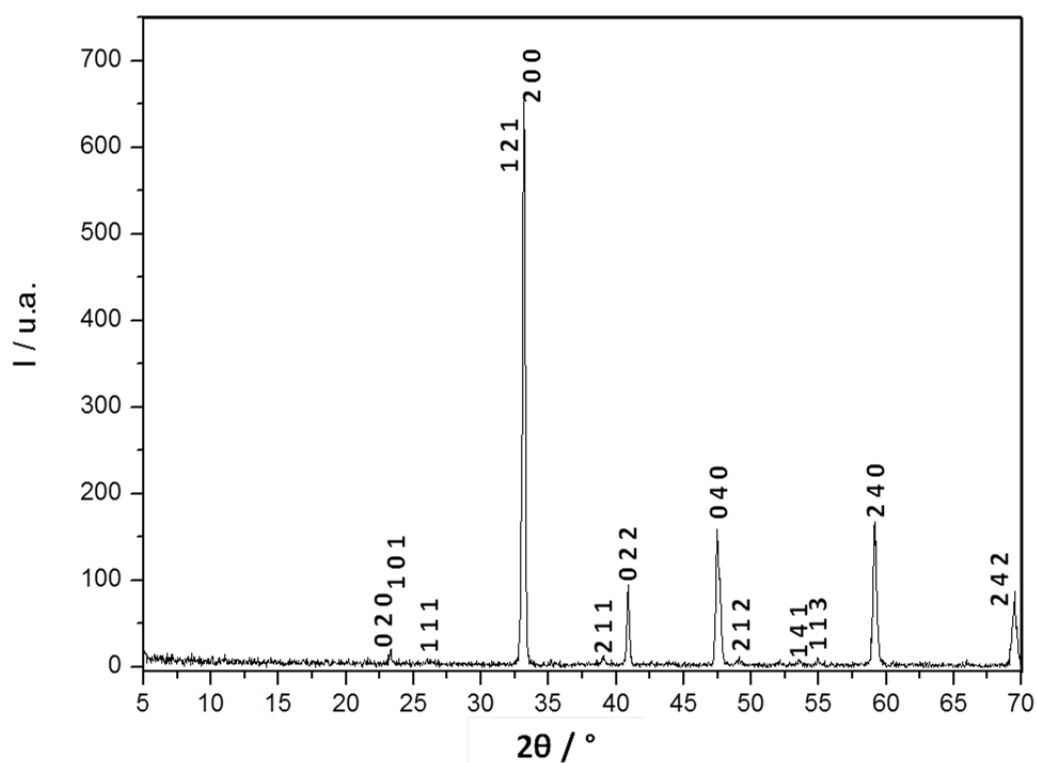


Figura III.4.-(c) Diagrama de DRX correspondiente a la fase de composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ indexada en base a una celda unidad típica de perovskita ortorrómbica Pnma y parámetros de red $a=0.541$ nm $b=0.763$ nm y $c=0.540$ nm.

III.3.2 Difracción de electrones (SAED)

El estudio mediante difracción de electrones, realizado en una media de 20 cristales para cada muestra, está de acuerdo con la información suministrada por los datos de difracción de rayos x. Efectivamente, los diagramas SAED a lo largo de los distintos ejes de zona estudiados pueden asignarse de acuerdo con una celda ortorrómbica (Pnma) perovskita, de parámetros $a \sim a_c \sqrt{2}$, $b \sim 2a_c$ y $c \sim a_c \sqrt{2}$. A modo de ejemplo, en la figura III.5, se muestran dos diagramas SAED correspondientes a la muestra $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ a lo largo de los ejes de zona $[001]$ y $[10\bar{1}]$.

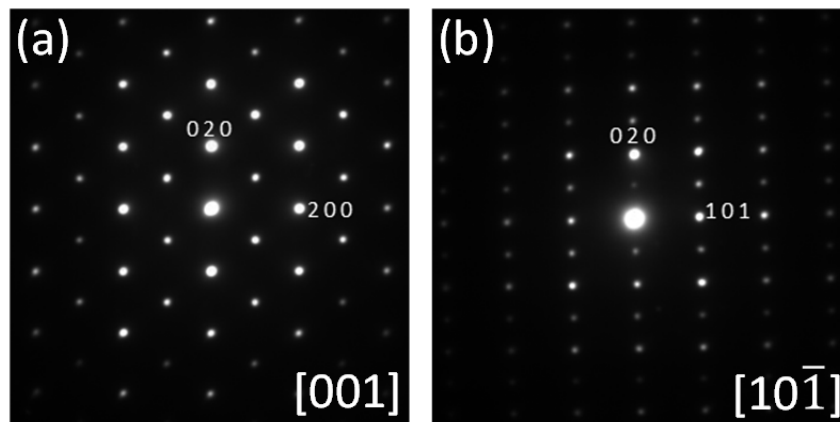


Figura III.5. Diagramas SAED característicos de la muestra $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ a lo largo de los ejes de zona a) $[001]$ b) $[10\bar{1}]$.

Finalizada esta caracterización estructural básica, que confirma la estabilización de las fases puras ($x=0.05$, 0.1 y 0.5) en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, se llevó a cabo su estudio con resolución atómica para avanzar en la comprensión del comportamiento del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ para bajas concentraciones de Ca. Por ello, se estudiarán fundamentalmente las muestras $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ en las que se ha descrito la presencia de clusters FM-M. La muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ se estudiará a efectos comparativos.

III.3.3. Caracterización con resolución atómica

III.3.3.1. Imágenes HAADF

El primer paso del estudio consistió en visualizar las columnas catiónicas de Mn y La/Ca, a través de la obtención de imágenes HAADF (ver capítulo II, página 40). En estas imágenes el contraste depende de Z , por lo que, teniendo en cuenta las diferencias entre La ($Z=57$) y Ca ($Z=20$), la técnica tiene gran potencial para estudiar su distribución, especialmente si se distribuyen de forma ordenada.

En la figuras III.6 y III.7 se muestran imágenes HAADF características de la fase $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ a lo largo de los ejes de zona $[100]_c$ y $[10\bar{1}]_c$ (siendo c la subcelda cúbica perovskita). Antes de entrar en la descripción de estas imágenes cabe destacar que, en ambas, se aprecian columnas atómicas de diferente brillo que sugieren distinta composición.

En la figura III.6.a se observa la periodicidad básica, 0.39 nm, de la celda tipo perovskita, ABO_3 , a lo largo de las dos direcciones perpendiculares (marcadas en la imagen). La celda unidad (recuadro amarillo en la imagen) está delimitada por cuatro columnas atómicas de contraste más brillante en cuyo centro se encuentra otra columna menos brillante. Si tenemos en cuenta tanto el número atómico como la ocupación habitual de los cationes A y B en la perovskita ABO_3 (ver modelo básico en la figura III.6.c), los contrastes más brillantes de los extremos deberían estar relacionados con el La, de mayor número atómico, y el Ca, de menor número atómico, que en estos óxidos suele ocupar la posición A, mientras que los contrastes centrales, menos brillantes, corresponderían al Mn (ver figuras III.6.b y III.6.c).

Tras esta descripción general, cabe destacar que en la imagen también se aprecian variaciones sutiles de contraste en las columnas atómicas correspondientes a la posición A. Efectivamente, la intensidad del brillo en la posición A cambia, tal y como se señala en la imagen ampliada (figura III.6.b), para mejorar su visualización. De acuerdo con el número atómico (Z), las columnas más brillantes (ver flechas verdes en la imagen ampliada de la figura III.6 b) deben estar relacionadas con el efecto dominante de los cationes más pesados, es decir, La^{3+} , mientras que la de menor brillo podría derivarse de un aumento de la

concentración relativa del catión Ca^{2+} en estas columnas (ver flechas amarillas en la imagen ampliada de la figura III.6 b). Las diferencias observadas no siguen un patrón ordenado.

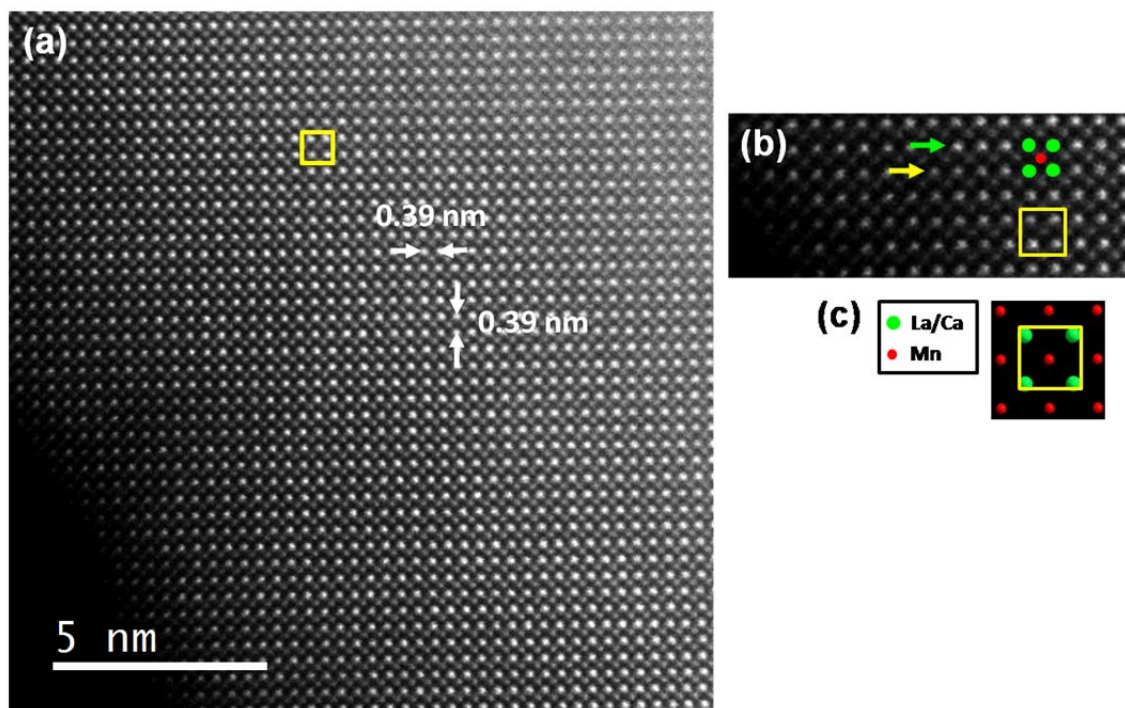


Figura III.6.- (a) Imagen HAADF a lo largo del eje de zona $[100]$; (b) detalle ampliado de la imagen en el que se marcan las columnas atómicas correspondientes a las posiciones A y B de la perovskita (ABO_3). Las flechas verde y amarilla señalan columnas A más y menos brillantes, respectivamente; (c) modelo esquemático de la celda perovskita básica a lo largo de esta proyección.

A lo largo de la dirección $[10\bar{1}]_c$ (figura III.7.a), la situación es idéntica. En este caso, en la imagen se marca la celda unidad de periodicidad $0.39 \text{ nm} \times 0.28 \text{ nm}$ cuyo modelo básico, en esta proyección, puede observarse en la figura III.7.c. Las posiciones A delimitan una celda rectangular en cuyas aristas, de mayor longitud, se sitúan los cationes B (ver imagen ampliada y modelo esquemático en figuras III.7.b y c, respectivamente). De nuevo, pueden observarse variaciones en el contraste de las columnas atómicas A, lo que sugiere diferente grado de ocupación (La/Ca), es decir, las columnas más brillantes, señaladas con una flecha verde (figura III.7.b) estarían dominadas por el porcentaje mayoritario del La mientras que en las menos brillantes, señaladas con una flecha amarilla (figura III.7.b), el porcentaje de Ca subiría, disminuyendo la intensidad del brillo de la columna.

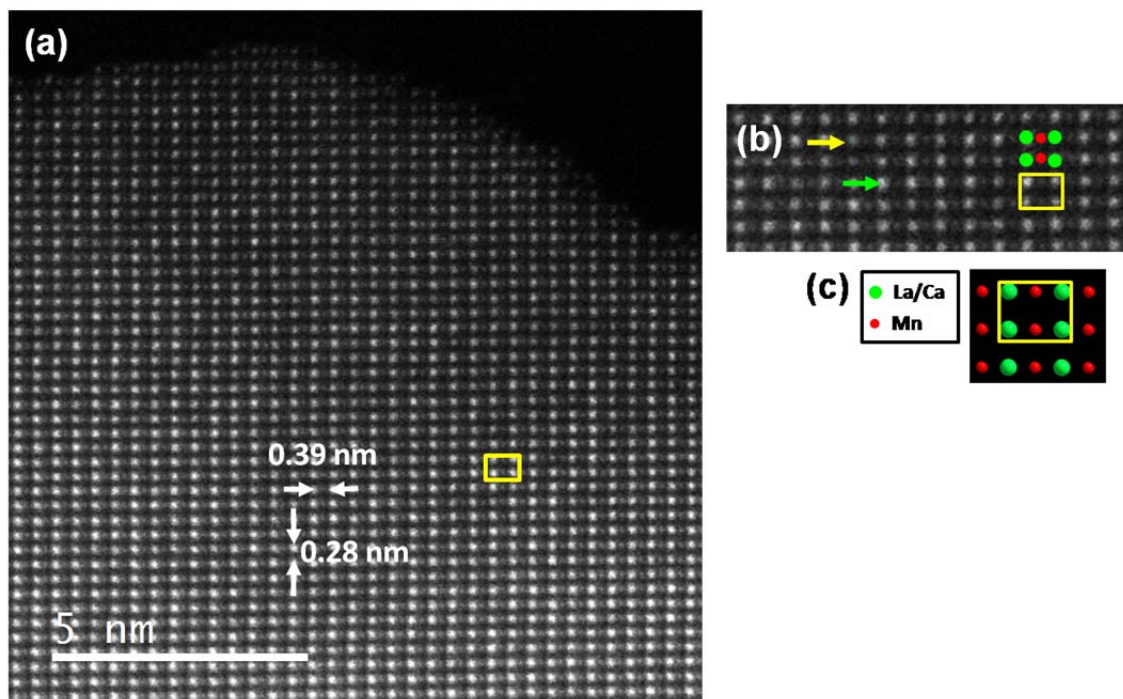


Figura II.7.- (a) Imagen HAADF a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_c$; (b) detalle ampliado de la imagen en el que se marcan las columnas atómicas correspondientes a las posiciones A y B de la perovskita (ABO_3). La flechas verde y amarilla señalan columnas A más y menos brillantes, respectivamente; (c) modelo esquemático de la celda perovskita básica a lo largo de esta proyección.

Hay que destacar que esta situación es representativa del sólido masivo ya que se han estudiado más de veinte cristales en ambas proyecciones y siempre se han observado pequeñas diferencias de contraste en las columnas atómicas A, que sugieren una composición variable.

Por otra parte, aunque el contraste en la imagen HAADF depende fundamentalmente de Z , también hay que considerar el efecto del cambio de espesor. Por ello, en este trabajo, se ha estimado el espesor de los cristales estudiados, utilizando la relación t/λ (ver capítulo I, página 28), no encontrándose diferencias significativas. El espesor medio de los cristales estudiados es de 5 nm, lo que implicaría columnas atómicas de unos 10 átomos. Por tanto, como la composición nominal supone 90% de La ($Z = 57$) y 10% de Ca ($Z = 20$) las columnas más brillantes predominan y deben ser, en promedio, consecuencia de un mayor porcentaje del catión más pesado, La, incluso cuando también haya algo de Ca. Efectivamente, la presencia de un átomo de Ca en una columna de 9 átomos de La no debe ser significativa. Sin embargo, como se ha comentado, ambas imágenes reflejan sutiles diferencias en el nivel del brillo mostrado en las

columnas atómicas correspondientes a la posición A de la perovskita. Esta situación se puede entender, ya que no es debida a variaciones en el espesor, si se produce una distribución no homogénea de Ca a lo largo de las columnas ricas en La. El contraste menos brillante que exhiben algunas columnas, observado en ambas proyecciones, podría, por tanto, estar relacionado con un aumento local del porcentaje de átomos de Ca en comparación con las columnas más brillantes que deben ser más ricas en La.

Para confirmar este planteamiento es imprescindible llevar a cabo un estudio composicional mediante espectroscopia EELS. Sin embargo, antes de proseguir con este estudio, parece necesario comparar esta información con la suministrada por imágenes HAADF correspondientes, por una parte, a una muestra libre de Ca, de composición LaMnO_3 y, por otra, a una muestra de composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, es decir con una concentración de Ca superior a la de la muestra bajo estudio. De esta manera, se podrá ver con más claridad cómo el diferente contenido en Ca afecta al contraste en las posiciones A de la perovskita. En la figura III.8.a se presenta una imagen representativa del LaMnO_3 a lo largo del eje de zona $[100]_c$. En esta imagen, el contraste en la posición A es siempre homogéneo (ver el perfil de intensidad mostrado en la figura III.8.b). Esta situación contrasta con la observada en $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ (figuras III.6 y III.7). Para mayor claridad, se muestra, de nuevo, una imagen HAADF del material con un 10% de Ca en la figura III.8.c así como el correspondiente perfil de intensidades (figura III.8.d).

Por el contrario, cuando se sustituye la mitad de La por Ca, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, vuelven a aparecer diferencias en el contraste de las columnas atómicas tipo A (ver figuras III.9.a y b). Además, puede observarse que estas diferencias ya no son tan sutiles si se compara con $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ (figuras III.6 y III.7), probablemente debido al aumento de la concentración de Ca y, por lo tanto, con un enriquecimiento en Ca de las columnas atómicas.

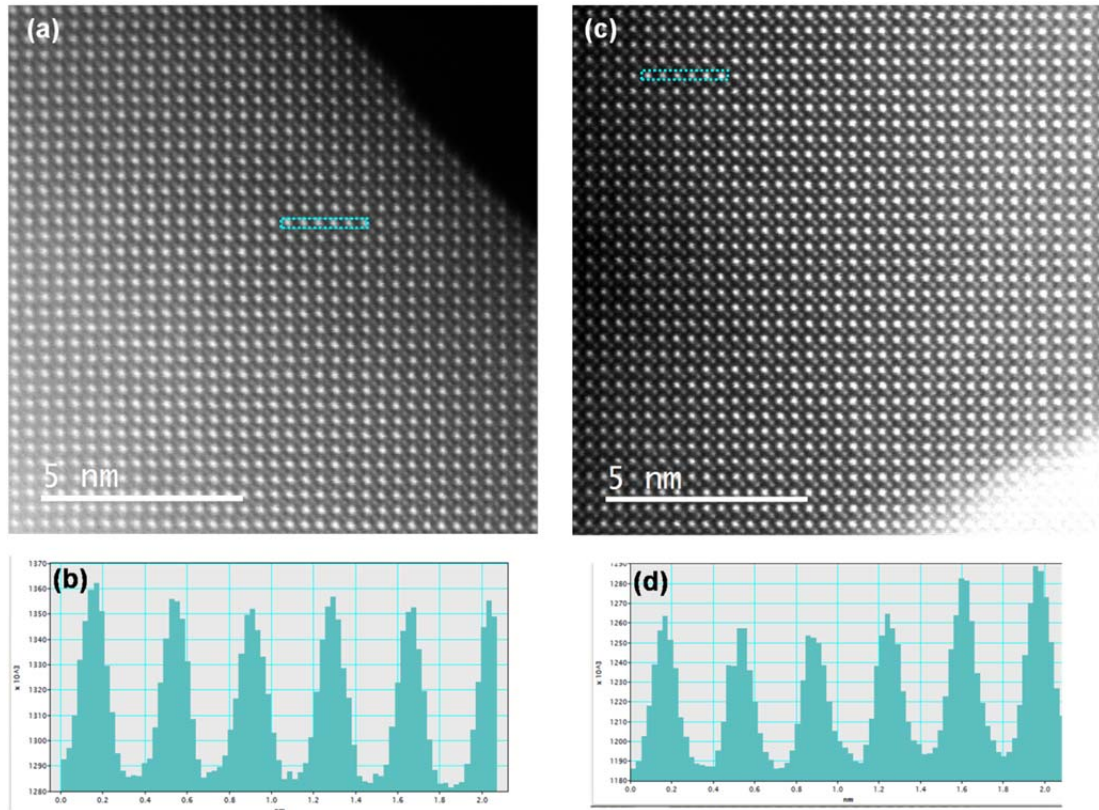


Figura III.8.- (a) Imagen HAADF característica de LaMnO_3 ; (b) perfil de intensidad correspondiente a la línea marcada en la imagen; (c) imagen HAADF característica de $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$; (d) perfil de intensidad correspondiente a la línea marcada en la imagen.

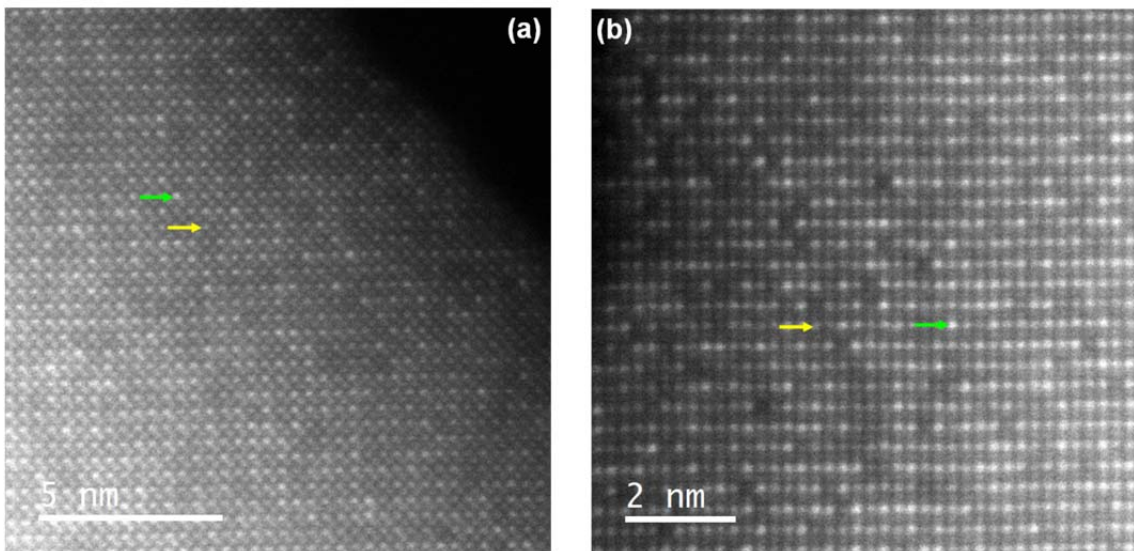


Figura III.9.- (a) Imagen HAADF característica de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ a lo largo del eje de zona $[100]_c$; (b) imagen HAADF característica de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_c$.

En este punto, hay que recordar que hasta el momento no se ha mencionado la fase de composición $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$. En principio, esta es la composición que parece ideal para tratar de demostrar, experimentalmente, el modelo de atracción de huecos debido a su comportamiento FM-M (ver diagrama de fases en página 72).

Sin embargo, no ha sido posible finalizar este estudio porque las imágenes HAADF no permiten diferenciar entre las columnas atómicas correspondientes a la posición A de la perovskita como puede verse en la figura III. 10. Esta situación está probablemente relacionada con el bajo contenido en Ca que se hace imperceptible en una columna en la que existe un 95% de átomos de La. Si no es posible detectar el Ca, no parece lógico seguir con el estudio del estado de oxidación local del Mn, en diferentes entornos de A, en esta muestra.

Tras esta descripción, queda claro que la sustitución de Ca por La puede dar lugar a una distribución preferencial de ambos cationes en distintas columnas en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, siempre que se supere una concentración crítica de Ca, $x \geq 0.1$. De este modo, se generan cambios de contraste en la imagen HAADF, tal y como hemos visto en las fases de composición $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

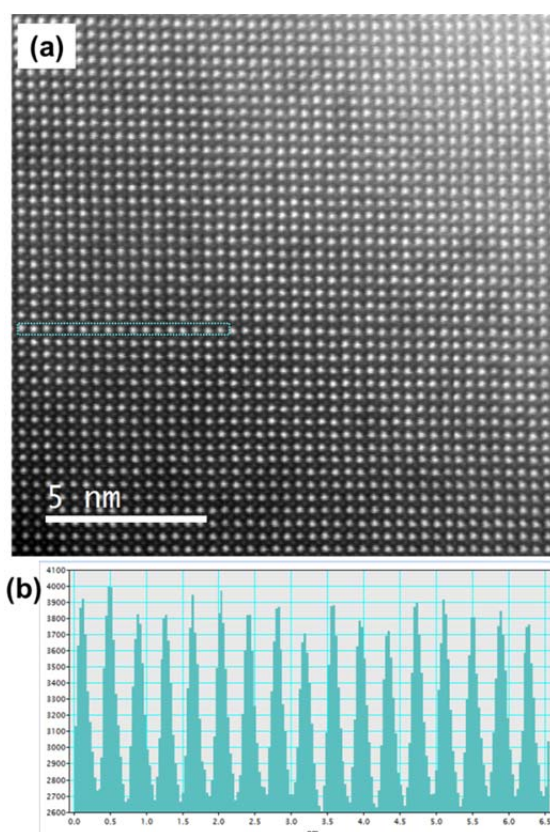


Figura III.10.- (a) Imagen HAADF característica de la muestra $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$; (b) perfil de intensidad correspondiente a la línea marcada en la imagen.

III.3.3.2 Espectro-imagen: Distribución atómica del La, Ca y Mn

La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃

Para confirmar que las diferencias en el contraste de la imagen se deben a diferencias de composición, se llevó a cabo un estudio mediante espectroscopía EELS en modo espectro imagen, obteniéndose mapas de composición con resolución atómica (ver capítulo II, página 62). De este modo, se adquirió una nueva imagen HAADF a lo largo del eje de zona [100]_c (Figura III.10.a) y se seleccionó una zona de la misma (marcada en la imagen) para realizar la adquisición de espectros EELS en cada posición de barrido. Debido a las distintas energías a las que aparecen los bordes de absorción de los cationes presentes, Ca, Mn y La, y al ser necesario el análisis simultáneo de estas señales, los espectros se registraron utilizando una dispersión de 0,5 eV.

En la figura III.11.b se muestra la imagen HAADF adquirida simultáneamente con los espectros EELS. La suma de todos los espectros EELS se representa en la figura III.11.c. En dicho espectro suma aparecen los bordes L_{2,3} del Ca, K del O, L_{2,3} del Mn y M_{4,5} del La, confirmando que todos los elementos se encuentran en el área elegida. Seleccionando cada borde de energía (ver capítulo I, página 62) se obtienen los mapas químicos correspondientes a cada uno de los elementos presentes. Así, en la figuras III.10 d, e y f, se presentan los mapas correspondientes a los cationes Mn, La y Ca. Los mapas se muestran en escala de grises ya que debido a la baja concentración de Ca los cambios relativos se visualizaron con más claridad.

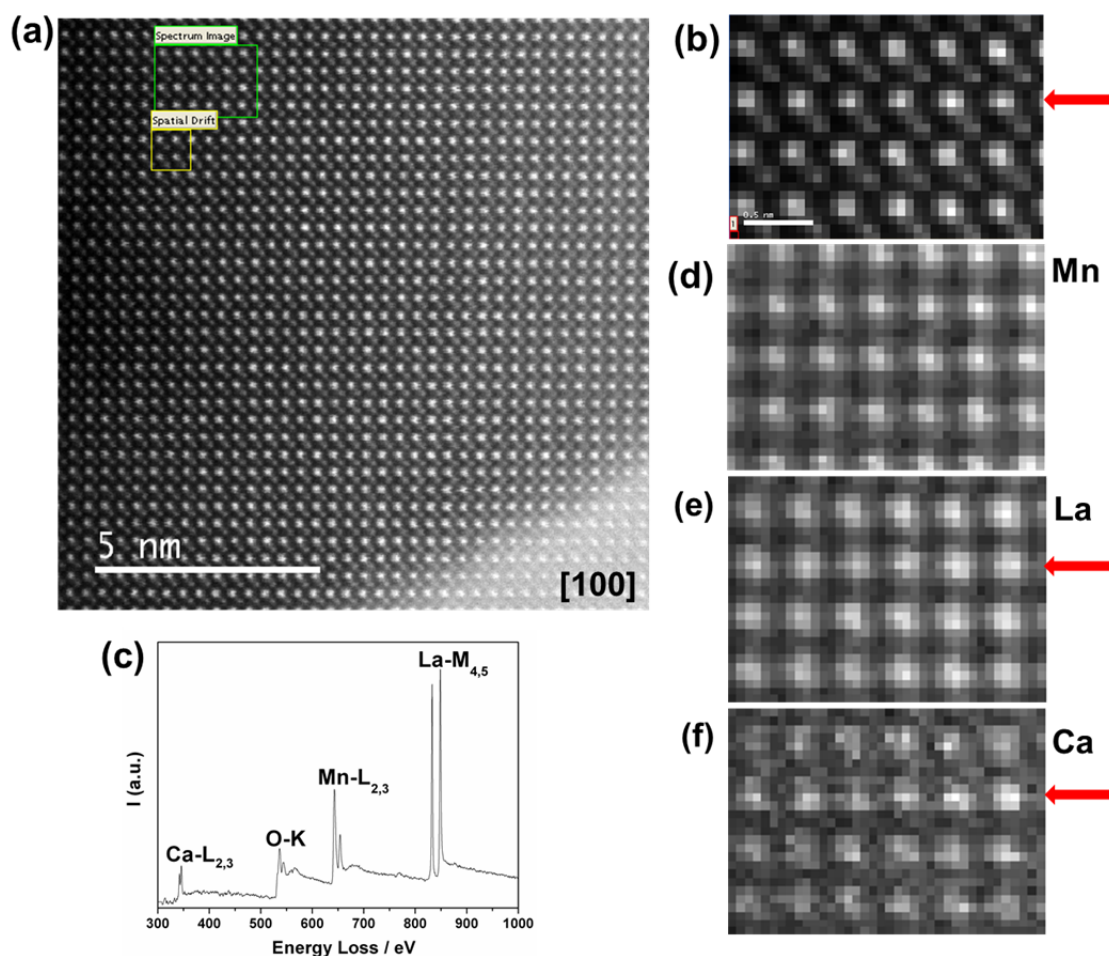


Figura III.11.- (a) Imagen HAADF correspondiente a la muestra $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ a lo largo del eje de zona $[100]_c$; (b) imagen simultánea; (c) espectro suma; (d) mapa químico obtenido a partir de la señal Mn-L_{2,3}; (e) mapa químico obtenido a partir de la señal La-M_{4,5}; (f) mapa obtenido a partir de la señal Ca-L_{2,3}. La flecha roja señala una posición A que presenta: bajo brillo en (b); baja intensidad relativa de la señal de La en (e) y alta intensidad relativa de la señal de Ca en (f).

Estos mapas elementales indican que el Mn se encuentra siempre en la posición B de la perovskita (figura III.11 d), de acuerdo con la intensidad de contraste descrita para el HAADF. Además, confirman una distribución heterogénea de los cationes La y Ca (figuras III.11e y III.11 f), como sugerían los cambios de contraste observados en la imagen HAADF. Justamente, los mapas químicos (Figura III.11.d-e) reflejan un aumento de la señal del Ca ligado a su vez a una disminución de la señal del La y en consonancia con las correspondientes columnas atómicas, en la imagen del HAADF, que exhiben menor brillo (véanse las flechas en las figuras: III.11 b, imagen HAADF, III.11 e, mapa de La y III.11 f, mapa de Ca). Sobre esta base, con objeto de llevar a cabo un análisis más estadístico de la distribución del contenido en Ca, se han representado las intensidades correspondientes a las

posiciones de cada columna de Ca de la figura III.11 f en un histograma (figura III.12 a). El histograma pone de manifiesto la existencia de distintos eventos con intensidades diferentes, en buen acuerdo con la distribución heterogénea que observamos en el mapa químico del Ca (figura III.11f).

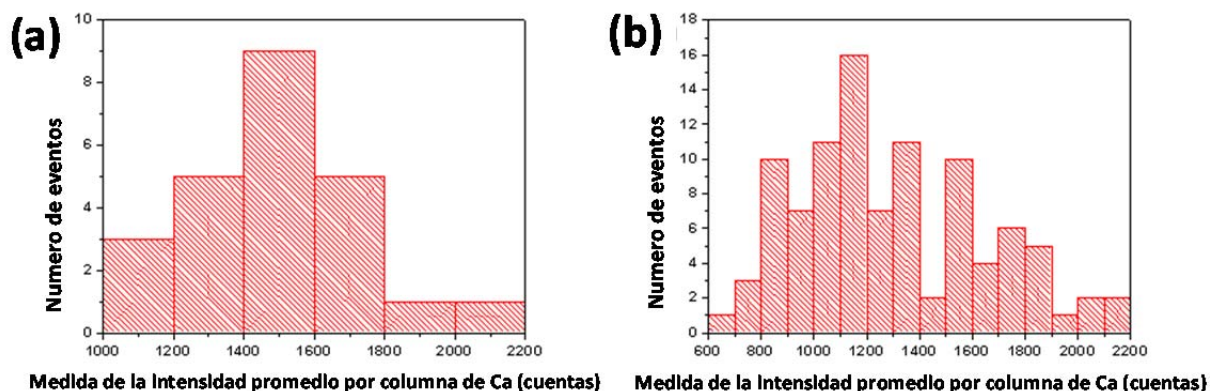


Figura III.12.- (a) Distribución de probabilidad de las columnas de Ca correspondiente al mapa químico representado en la figura II.11f; (b) distribución de probabilidad de las columnas de Ca en diferentes áreas del cristal cuya imagen aparece en la figura II.11 a.

Para ampliar este análisis estadístico de forma que sea representativo de toda la imagen HAADF mostrada en la figura III.11.a, se ha realizado este estudio en otras áreas de dicha imagen. El histograma correspondiente al análisis de los distintos mapas químicos del Ca (ver figura III.12 b) sugiere, como el correspondiente a una sola zona (ver figura III.12 a), una distribución al azar de átomos de Ca con cambios locales en su probabilidad.

Por otra parte, en esta misma zona (figura III.11 b) de la imagen HAADF (figura III.11 a), se ha realizado un estudio más detallado analizando el espectro EELS utilizando una ventana de energía más pequeña en entornos A de diferente contraste (ver figura III.13). En esta figura, se muestra el espectro EELS correspondiente a dos entornos: i) uno muy brillante, en el que la señal del Ca desaparece o es muy ruidosa (figura III.13 a) y otro ii) menos brillante en el que ambas señales La y Ca están presentes (figura III.13 b). De nuevo, este resultado, junto con los mapas composicionales, indica que la distribución de La y Ca es heterogénea. Si retomamos el hecho de que, de acuerdo con los datos de espesor, por cada columna de 10 átomos, 9 serían de La y 1 de Ca, probablemente no se visualizarán cambios ni en la imagen HAADF ni en los mapas químicos. Sin

embargo, si consideramos una distribución heterogénea de La y Ca, manteniendo en promedio la relación $\text{La}/\text{Ca}=9:1$, es posible que haya columnas de Ca con mayor porcentaje y otras con menor porcentaje de La, dando lugar a las observaciones experimentales observadas.

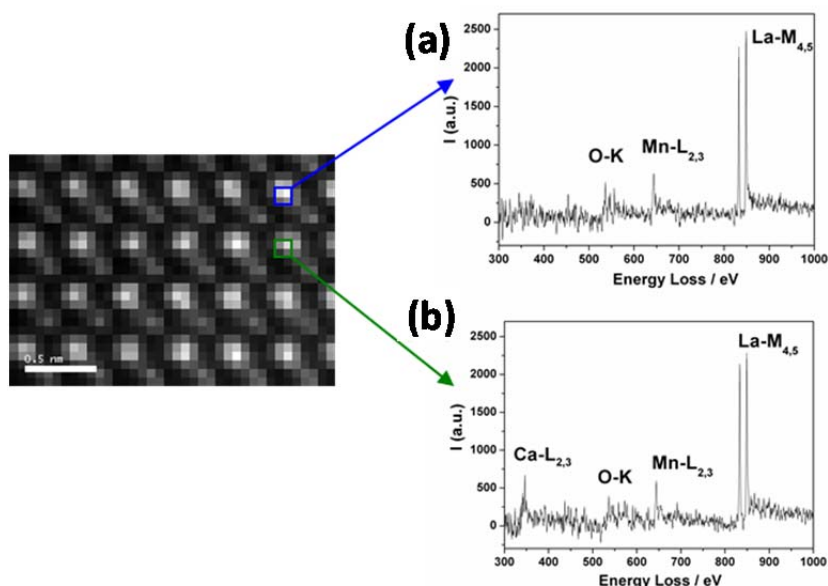


Figura III.13.- Imagen HAADF simultánea (corresponde con la figura II.11.b): (a) espectro EELS correspondiente a la ventana azul marcada sobre la columna A brillante; (b) espectro EELS correspondiente a la ventana verde marcada sobre la columna A menos brillante. Nótese la clara disminución de la señal de Ca en la posición A más brillante.

Estos resultados experimentales de la muestra $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, que acabamos de describir, no son exclusivos del área mostrada sino que se ha reproducido en otros cristales, como puede verse en la figura III.14 correspondiente a otra zona de otro cristal a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_c$. Los mapas químicos correspondientes a La y Ca ponen de manifiesto la existencia de heterogeneidades en su distribución, que son coherentes con el contraste observado en la imagen HAADF.

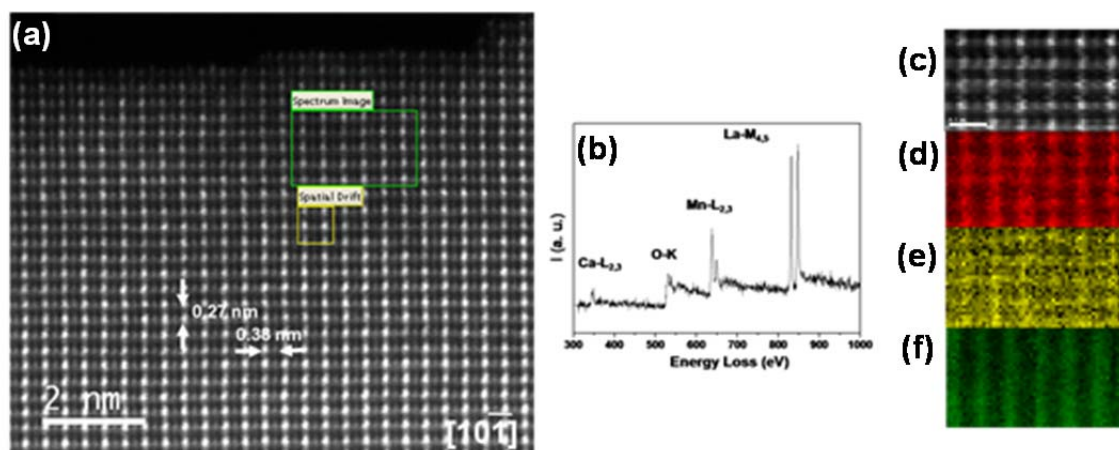


Figura III.14.- (a) Imagen HAADF correspondiente a la muestra $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$; (b) espectro suma; (c) imagen simultánea; (d) mapa químico del Mn; (e) mapa químico del La; (f) mapa químico del Ca.

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Al aumentar el contenido en Ca, y de acuerdo con la aparición de diferencias de contraste más acentuadas en las imágenes, los mapas químicos también muestran una distribución heterogénea La/Ca. A modo de ejemplo, en la figura III.15 se muestra el espectro-imagen realizado. La figura III.15a es una imagen HAADF característica de la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ en la que se aprecian con claridad diferencias de contraste en la posición A. En la figura III.15.b se muestra la imagen HAADF adquirida simultáneamente con los espectros EELS en la zona marcada en verde en la figura II.15 a. La figura III.15c corresponde al espectro suma, mientras que los mapas composicionales, extraídos a partir de cada señal del espectro (Ca- $L_{2,3}$; Mn- $L_{2,3}$ y La- $M_{4,5}$), se representan en las figuras III.15 d-f.

Estos resultados indican que, efectivamente, diferencias de contraste en la imagen HAADF están relacionadas con diferencias de composición. Así, en la imagen HAADF analizada (figura III.15 b) se observan columnas cuyo brillo claramente disminuye como, por ejemplo, las marcadas en el *inset* de la figura III.15 b. Esta situación sugiere un mayor porcentaje en Ca. Los mapas químicos indican, para estas columnas, un aumento de la intensidad de la señal del Ca con respecto a la del La (ver *insets* de las figuras III.15 d y e, respectivamente).

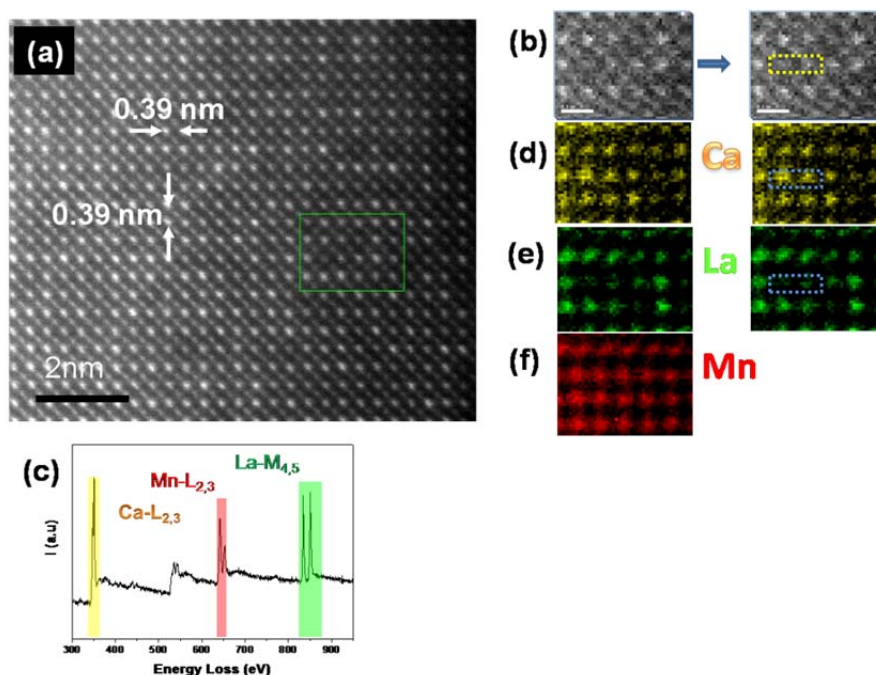


Figura III.15.- (a) Imagen HAADF correspondiente a la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ a lo largo del eje de zona $[100]_c$; (b) área de la imagen HAADF analizada (en el *inset* se señalan dos columnas A menos brillantes); (c) espectro suma; (d) mapa químico del Ca (en el *inset* se marcan las dos columnas A señaladas en b para las que se observa un aumento de la intensidad de la señal); (e) mapa químico del La (en el *inset* se marcan las dos columnas A señaladas en b para las que se observa una disminución de la intensidad de la señal); (f) mapa químico del Mn.

III.3.3.3. Estudio del estado de oxidación de Mn

III.3.3.3.1. A partir del borde $L_{2,3}$ del Mn

$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$

Los mapas de composición y los análisis locales han permitido comprobar que los contrastes más brillantes en las imágenes HAADF corresponden, efectivamente, a columnas con mayor contenido en La, mientras que las menos brillantes indican un menor porcentaje de La (ver de nuevo figura III.11). Este hecho es importante para continuar con la caracterización ya que el siguiente paso, dirigido a la comprobación experimental del modelo atractor de huecos, es localizar si, entorno a estas columnas más o menos brillantes, el estado de oxidación del Mn es el mismo o por el contrario cambia.

La situación ideal sería realizar este estudio exactamente en la misma zona de la imagen en la que se adquieren los mapas (es decir, en la zona marcada en verde en la figura III.11.a). Sin embargo, para estudiar con precisión el estado de oxidación del Mn hemos utilizado una dispersión en energía más baja, 0.1 eV, a partir de los bordes O-K y Mn-L_{2,3}, lo que implica ajustar el espectrómetro en este rango de energía y, por tanto, moverse de la zona para luego volver a ella. Aunque los datos se han recogido en el mismo cristal y en, aproximadamente, la misma zona, no podemos asegurar que estemos analizando exactamente las mismas columnas las que estemos analizado. Así en la figura III.16.a se muestra de nuevo la imagen HAADF y el área seleccionada (en verde) en la que se ha realizado el estudio del estado de oxidación local del Mn.

Además, en esta parte del trabajo se utilizaron dos ventanas de energía (ver capítulo II, pags 59-61) con objeto de recoger simultáneamente las señales indicadas y la señal de pérdida cero. De este modo, podremos utilizar el cero para calibrar y así conocer la posición exacta de la señal del Mn, evitando cualquier desplazamiento que falseara la determinación del estado de oxidación. En la imagen III.16.a, puede verse, comparando con la imagen III.11.a, que estamos en la misma zona de la muestra en la que se realizaron los mapas composicionales. La imagen HAADF obtenida simultáneamente con los espectros EELS se representa en la figura III.16c. Aunque no estuviéramos analizando exactamente las mismas columnas atómicas, cabe destacar que el estudio estadístico de la distribución del Ca sobre toda la imagen condujo a resultados idénticos a los del análisis estadístico de sólo la zona representada en la figura III.11b.

En cuanto al estudio EELS, en primer lugar, en la figura III.16 b se muestra el espectro suma (después de realizar la calibración) correspondiente a la zona marcada (1,99 nm x 1,56 nm) en la figura III.16. a. En él aparecen las señales correspondientes al oxígeno y al manganeso. En la figura III.16 c se muestra la señal Mn-L_{2,3} ampliada junto con los perfiles de los patrones de los estados de oxidación del Mn (ver capítulo II, página 58). Al comparar la señal obtenida para el La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃ con estos patrones, se observa que dicha señal aparece entre el Mn³⁺ y el Mn⁴⁺, pero desplazada claramente hacia el Mn³⁺. Esta situación está de acuerdo con la composición nominal de 90% Mn³⁺ y 10% Mn⁴⁺. Además, como se

ha explicado en el capítulo II (página 57), podemos calcular la relación de intensidades entre las líneas L_3 y L_2 para estimar el estado de oxidación. En la tabla III.5 se muestra la relación experimental para el espectro mostrado en la figura III.13. b junto con las relaciones características de los patrones. Atendiendo a la relación observada, puede estimarse que el estado de oxidación del Mn promedio es ligeramente superior a 3, de acuerdo con la composición nominal.

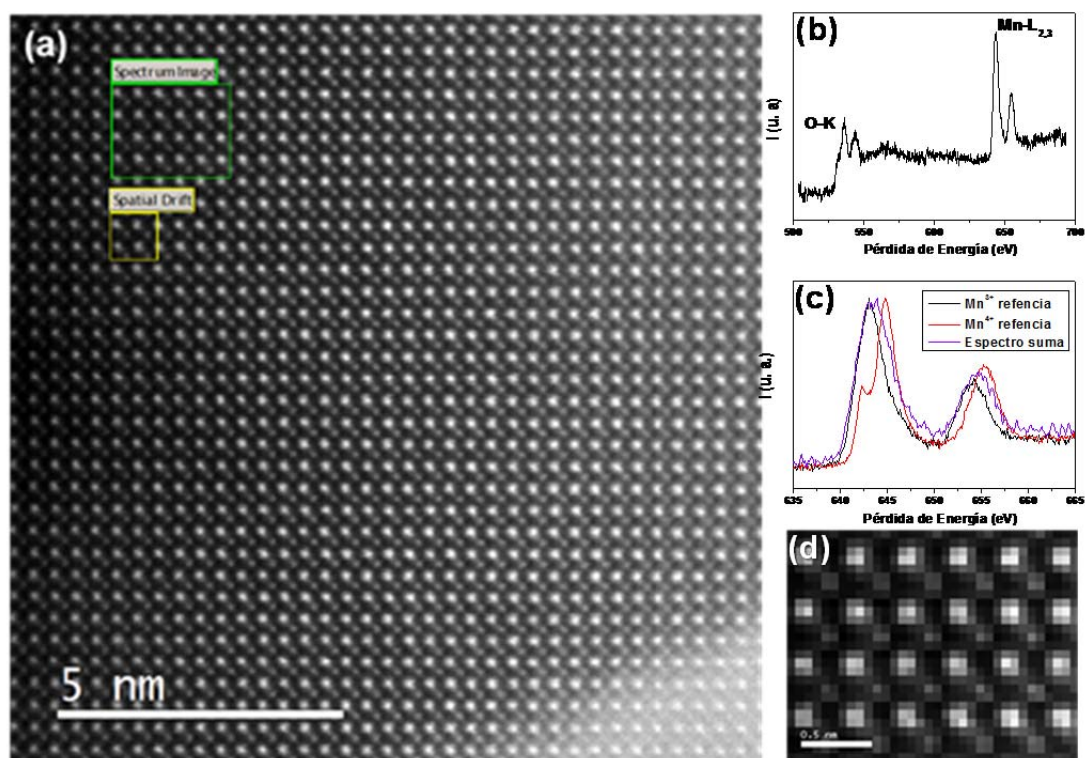


Figura III.16.-(a) Imagen HAADF correspondiente a la muestra $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ a lo largo del eje de zona $[100]_c$; (b) espectro suma correspondiente al área marcada en a. (c) Señal $L_{2,3}$ del Mn ampliada con los patrones; (d) imagen simultánea del área seleccionada.

Una vez confirmada la presencia de Mn^{3+} y Mn^{4+} , el siguiente paso fue obtener información sobre su distribución local. Para ello, se llevó a cabo un estudio más detallado analizando el espectro-imagen columna a columna atómica, con una ventana de 0.06 nm por pixel, como se representa en la figura III.17a. Los espectros correspondientes a las dos zonas marcadas se muestran en la figura III.17b, observándose desplazamientos en energía de la señal del Mn en función de que las columnas A que rodean al Mn sean más o menos brillantes, es decir, presenten un mayor o menor porcentaje de La. En la figura se han marcado dos entornos de A: (i) un entorno más brillante (por lo tanto rico en La) en azul, y (ii) uno menos brillante (por lo tanto, con menor porcentaje en La), en verde. En el entorno rico en

La se observa, claramente, un desplazamiento de la señal hacia la izquierda, es decir, hacia un estado de oxidación más próximo a Mn^{3+} , mientras que en el entorno menos rico en La, la señal se desplaza hacia la derecha, es decir, hacia un estado de oxidación promedio más alto, Mn^{4+} .

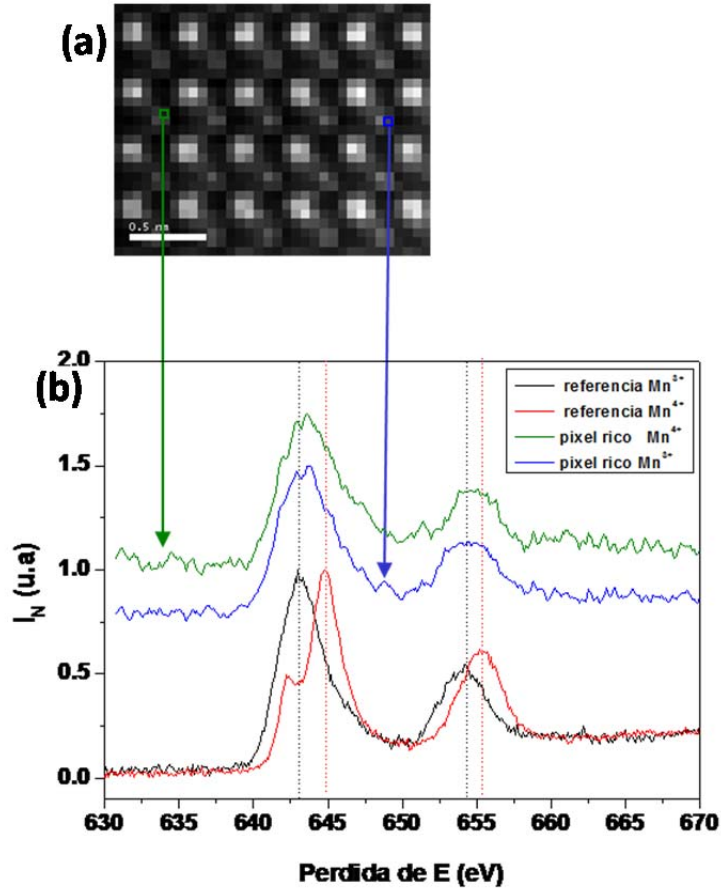


Figura III.17(a) Imagen HAADF obtenida simultáneamente con los espectros (es la imagen simultánea de la figura II.16a); (b) espectros EELS correspondientes a los pixeles marcados en verde y azul. Nótese que el espectro representado en azul proviene de un entorno brillante, es decir, rico en La, mientras que el verde proviene de un entorno menos brillante, por tanto, con mayor concentración relativa de Ca.

Tabla III.5.- Relación de intensidades L_3/L_2 correspondientes a la muestra $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ y los patrones de Mn

Muestra	I (L_3/L_2)	Estado de oxidación del Mn estimado	%Mn ³⁺ Estimado	%Mn ⁴⁺ Estimado
CaMnO_3	1.8 (± 0.1)	4	0	100 %
LaMnO_3	2.44 (± 0.1)	3	100 %	0%
CaMnO_2	5.5 (± 0.1)	2	0	0
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	2.40 (± 0.1)	3.1	90%	10%

Por otra parte, también podemos calcular esta relación para cada columna de átomos de manganeso de la figura III.16.d, numeradas en la figura III.18. La relación para cada columna se muestra en la tabla III.6.

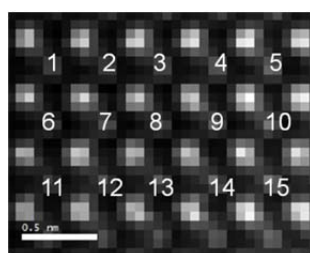


Figura III.18.- Imagen HAADF simultánea, que se corresponde con la figura III.17a y III.16b, en la que se han numerado las columnas atómicas del Mn del 1-15 y cuya relación L_3/L_2 se indica en la tabla III.6.

En la tabla se pueden observar pequeñas diferencias que, de nuevo, sugieren pequeñas variaciones en el estado de oxidación del manganeso. Así por ejemplo, se aprecia que las posiciones 6 y 9 son las que presentan la menor (mayor estado de oxidación) y mayor relación (menor estado de oxidación), respectivamente. Es importante destacar, que estos valores son coherentes con el contraste menos brillante (entorno rico en Ca o menos rico en La) y más brillante (entorno rico en La) de estas columnas, respectivamente.

Tabla III.6 Relación de intensidades $I(L_3/L_2)$ para las posiciones marcadas en la figura III. 18

Columna	1	2	3	4	5
$I(L_3/L_2)$	2.43	2.40	2.45	2.40	2.41

Columna	6	7	8	9	10
$I(L_3/L_2)$	2.34	2.43	2.41	2.45	2.40

Columna	11	12	13	14	15
$I(L_3/L_2)$	2.45	2.42	2.39	2.44	2.42

Todos los datos mostrados, hasta el momento, señalan en la misma dirección, es decir, que el La y el Ca actúan atrayendo al Mn^{3+} y al Mn^{4+} , respectivamente. Teniendo en cuenta la relevancia de este resultado, desde el punto de vista de la explicación del origen de la segregación de fases, se ha realizado un estudio adicional más estadístico de la distribución del estado de oxidación del Mn a partir de la estimación de dicho estado analizando la estructura fina del borde K del oxígeno. Pero antes de mostrar este resultado, vamos a estudiar, a nivel local, la distribución de estados de oxidación del Mn en la muestra $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ en la que el comportamiento FM-M de la muestra con 10% en Ca ha desaparecido y, por lo tanto, cabría esperar una distribución a nivel atómico diferente.

$La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

Siguiendo la misma sistemática que en la fase $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$, se adquirió de nuevo una imagen HAADF y se fijó la dispersión en energía 0.1 eV. Así la imagen HAADF, la imagen del área adquirida simultáneamente con los espectros y el espectro suma se representan en la figura III.19. En el espectro suma se observa la señal del Mn de la muestra superpuesta con los espectros de referencia para el Mn^{3+} y Mn^{4+} .

Puede observarse que la señal correspondiente aparece entre ambas posiciones, de acuerdo con la presencia de un 50% de Ca. La relación de intensidades L_2/L_3 es 2.2, es decir, intermedia entre la correspondiente a los patrones Mn^{3+} y Mn^{4+} (ver tabla III.5).

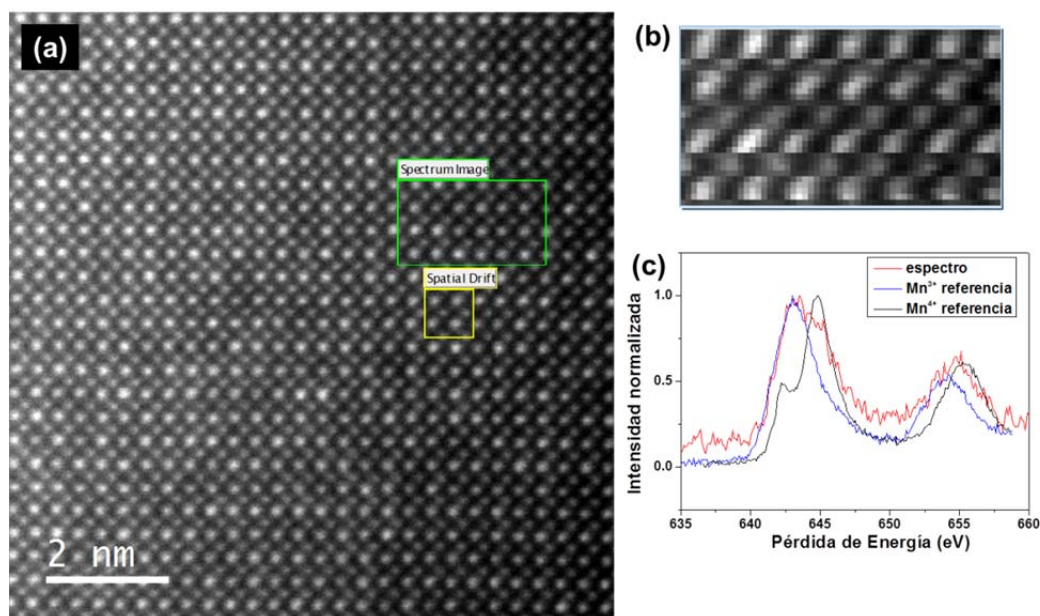


Figura III.19.- (a) Imagen HAADF característica de la fase $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ a lo largo del eje de zona $[100]_c$; (b) imagen HAADF simultánea; (c) Espectro suma correspondiente a la señal $Mn-L_{2,3}$ superpuesta con los espectros de referencia (Mn^{4+} y Mn^{3+}).

A partir de aquí, se extrae el espectro correspondiente al Mn en distintos entornos químicos: con mayor porcentaje en La (más brillantes) y menor porcentaje en La (menos brillantes) (figura III.20). Como puede verse en la figura, en este caso no se produce desplazamiento de la señal del Mn en función del entorno La/Ca. Por lo tanto, no se produciría atracción $La^{3+}-Mn^{3+}$ y $Ca^{2+}-Mn^{4+}$. Esta situación estaría de acuerdo con la ausencia de clusters FM en la fase a temperatura ambiente.

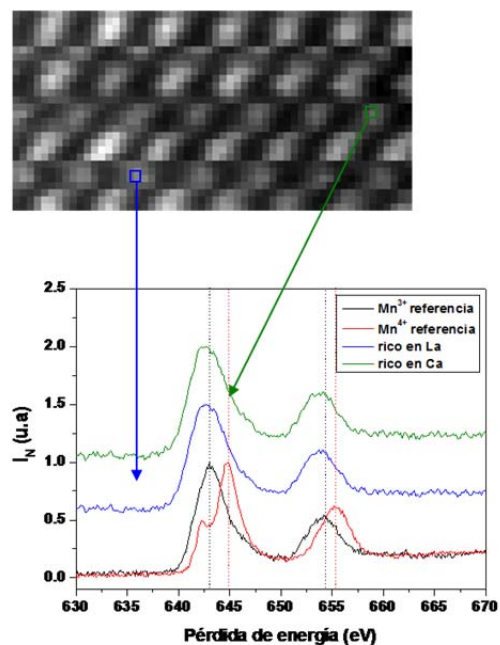


Figura III. 20.- Espectros EELS correspondientes a los píxeles marcados en verde y azul en la imagen HAADF simultánea (ver figura III.19 b). Nótese que el espectro representado en azul proviene de un entorno brillante, es decir, rico en La, mientras que el verde proviene de un entorno menos brillante, por tanto, con mayor concentración relativa de Ca. Puede observarse que la posición del borde Mn-L_{2,3} es idéntica en ambos entornos.

III.3.3.3.2. A partir del borde K del O

El estudio del estado de oxidación del Mn a partir de la estructura fina del oxígeno (O-K) se ha llevado a cabo utilizando el método descrito en el capítulo II (página 59),^[24] es decir, a partir de la variación en la posición en energía (ΔE) del pre-pico del O-K con respecto al pico adyacente

De acuerdo con este procedimiento, se llevó a cabo un ajuste mediante gaussianas del pre-pico y segundo pico (o pico adyacente al pre-pico) del borde O-K del espectro suma que se muestra en la figura III.16 b (página 59). Para mayor claridad, en la figura III.21 a se muestra un detalle ampliado correspondiente a esta señal. A partir de este ajuste, se mide la diferencia de energía ΔE en la posición del pico principal y del pre-pico que, en promedio, es 4.8 eV. Para determinar el estado de oxidación que corresponde a estas variaciones en energía se ha utilizado la curva de calibrado propuesta por M. Varela *et al.*^[24] Interpolando este valor promedio de ΔE se obtuvo un estado de oxidación medio del Mn de 3.10. Pero como para cada uno de los espectros recogidos hay un valor de ΔE , en realidad se puede obtener un mapa de las correspondientes diferencias. A partir de aquí, teniendo en cuenta los parámetros de regresión lineal indicados^[25] y aplicándolos a todo el espectro, se obtiene la distribución del estado de oxidación del Mn, representado en la figura III. 21. Para cada posición se extrae un valor numérico que se representa en las figuras III.21 d-g. La figura III.21 c corresponde a la imagen HAADF adquirida simultáneamente con los espectros, en las que se marcan cuatro filas de columnas de Mn en colores azul claro, verde, rojo y azul oscuro. En la figura III. 21 d-g se muestra el estado de oxidación del Mn para cada una de las posiciones de dicho catión en cada fila. Así, en la figura III. 21 d se muestra el estado de oxidación del Mn en la fila marcada en azul claro en la figura III.21 c. Puede observarse que el estado de oxidación no es constante sino que oscila en torno al valor promedio de 3.12. Este mismo comportamiento se observa también en las columnas atómicas correspondientes a las filas marcadas en verde, rojo y azul oscuro. Además, es interesante destacar que para cada caso, el valor máximo del estado de oxidación corresponde a una columna de Mn situada en los entornos A menos brillantes, es decir, columnas de menor contenido en La o un porcentaje relativamente más alto que la media en Ca.

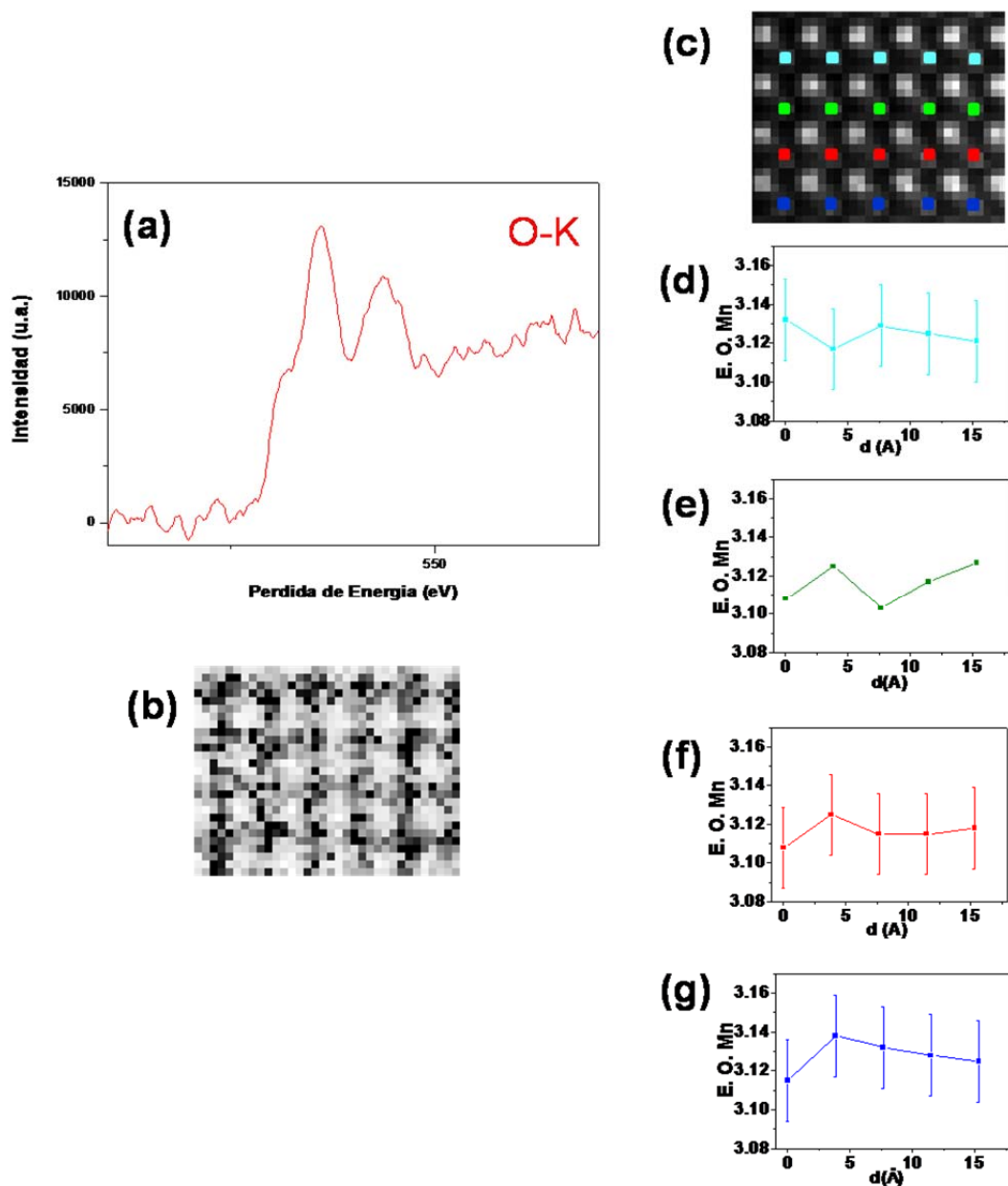


Figura II.21.- (a) Estructura fina del borde O-K correspondiente a la zona estudiada en la figura II. 16; (b) mapa correspondiente a las diferencias entre la posición del pico principal y el pre-pico de borde OK, ΔE ; (c) imagen HAADF simultánea, adquirida al mismo tiempo que los espectros. Se han marcado las posiciones de las columnas de Mn; (d) estados de oxidación del Mn para las columnas de la primera fila (azul claro) de la figura c; (e) estados de oxidación del Mn para las columnas de la segunda fila (verde) de la figura c; (f) estados de oxidación del Mn para las columnas de la tercera fila (rojo) de la figura c; (g) estados de oxidación del Mn para las columnas de la cuarta fila (azul oscuro) de la figura c. En cada caso, los estados de oxidación se han derivado a partir de cada valor de ΔE experimental utilizando la recta de calibrado ΔE /estado de oxidación de la cita 24 para las posiciones de Mn.

Estos resultados se resumen en el histograma de la figura III.22 a, en la que se observa como el estado de oxidación más probable es 3.12, pero oscila en torno a este valor. De nuevo, para confirmar que este comportamiento no es exclusivo del área analizada, 1.99 nm x 1.56 nm, hemos extendido este tratamiento a otras regiones. En la figura 23 b se muestra el histograma correspondiente a regiones diferentes. Como puede observarse los resultados son equivalentes a los mostrados en la figura III.22 a.

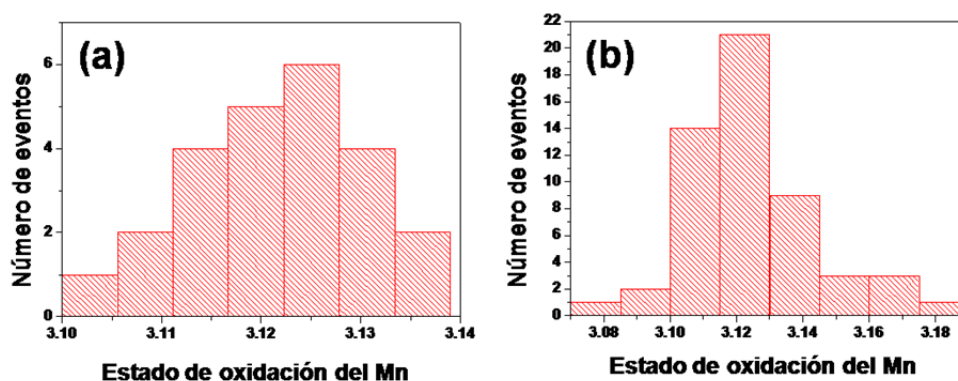


Figura II.22.- (a) Distribución de probabilidad correspondiente al estado de oxidación del Mn en el área de la figura II.16 b; (b) distribución de probabilidad correspondiente al estado de oxidación del Mn en distinta áreas. Nótese en ambos casos que el máximo de probabilidad se da para un estado de oxidación de 3.12.

Para completar este estudio, se ha llevado a cabo el análisis simultáneo del estado de oxidación del Mn a partir del borde K del oxígeno y del contenido en La exactamente en la misma zona. Para ello, se ha trabajado utilizando dos ventanas de energía: en una ventana de energía se han adquirido las señales del Mn-L_{2,3} y del O-K y en otra, la señal del La-M_{4,5}. Como el análisis se hace en base a diferencias de energía, no es necesario obtener el ZL para calibrar la señal del Mn. La figura III.23 muestra la imagen HAADF y el área analizada (figura III.23 a), la imagen recogida simultáneamente con los espectros (figura III.23 b), el mapa correspondiente a la señal de La (figura III.23 c), así como los espectros suma correspondientes a la señal baja (O-K y Mn-L_{2,3}) (figura III.23 d) y alta (La-M_{4,5}) (figura III.23 e) en energía, respectivamente. En el mapa de La (fig. III.23) se puede observar, de nuevo, diferencias en la intensidad de la señal en las distintas columnas, lo que sugiere, de acuerdo con la información que hemos ido mostrando, cambios en la concentración del alcalinotérreo (La, Ca).

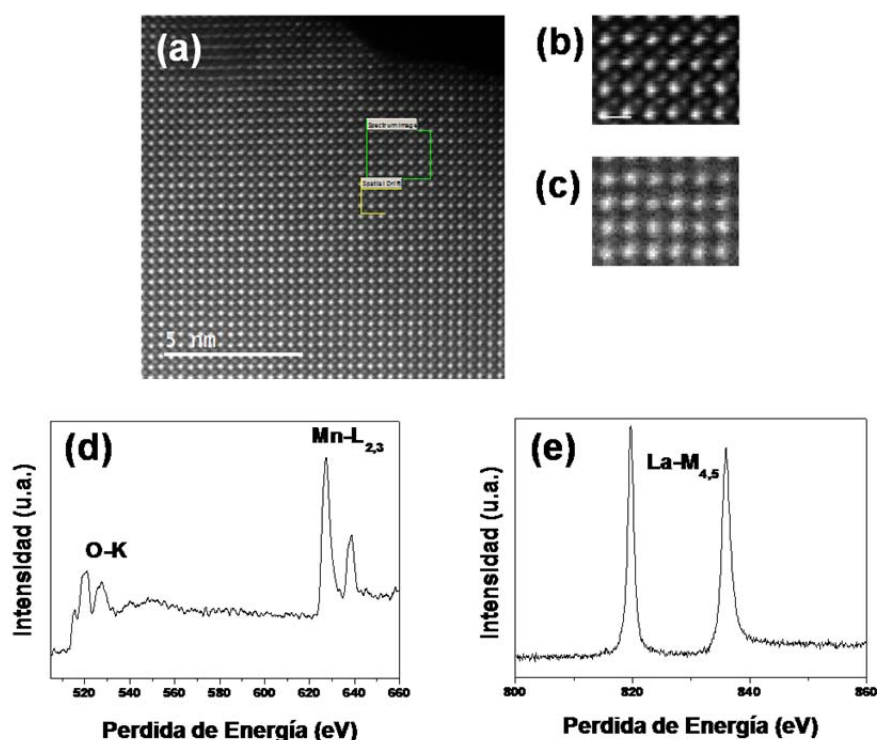


Figura II.23.- (a) Imagen HAADF; (b) imagen HAADF simultánea; (c) mapa químico correspondiente al La; (d) espectro EELS suma en la región de baja energía: señales O-K y Mn-L_{2,3}; (e) espectro EELS suma en la región de alta energía: señal La-M_{4,5}.

Por otra parte, a partir de la señal O-K hemos obtenido los valores de ΔE para cada posición y, a partir de aquí, los estados de oxidación.^[25] De este modo, en la figura III.24 se ha representado de nuevo la imagen HAADF analizada (figura III.24 a), el mapa de ΔE (figura III.24 b), el mapa del La (figura III.24 c) y los valores del estado de oxidación (E.O.) del Mn correspondientes a las columnas de Mn (figuras III.24 d-f), idealmente señaladas sobre el mapa de La (figura III.24 c) y también en la figura HAADF (Figuras III.24 a). Como en el ejemplo anterior, se observa que el estado de oxidación promedio es 3.12, si bien oscila en torno a este valor en función del entorno químico A (La/Ca).

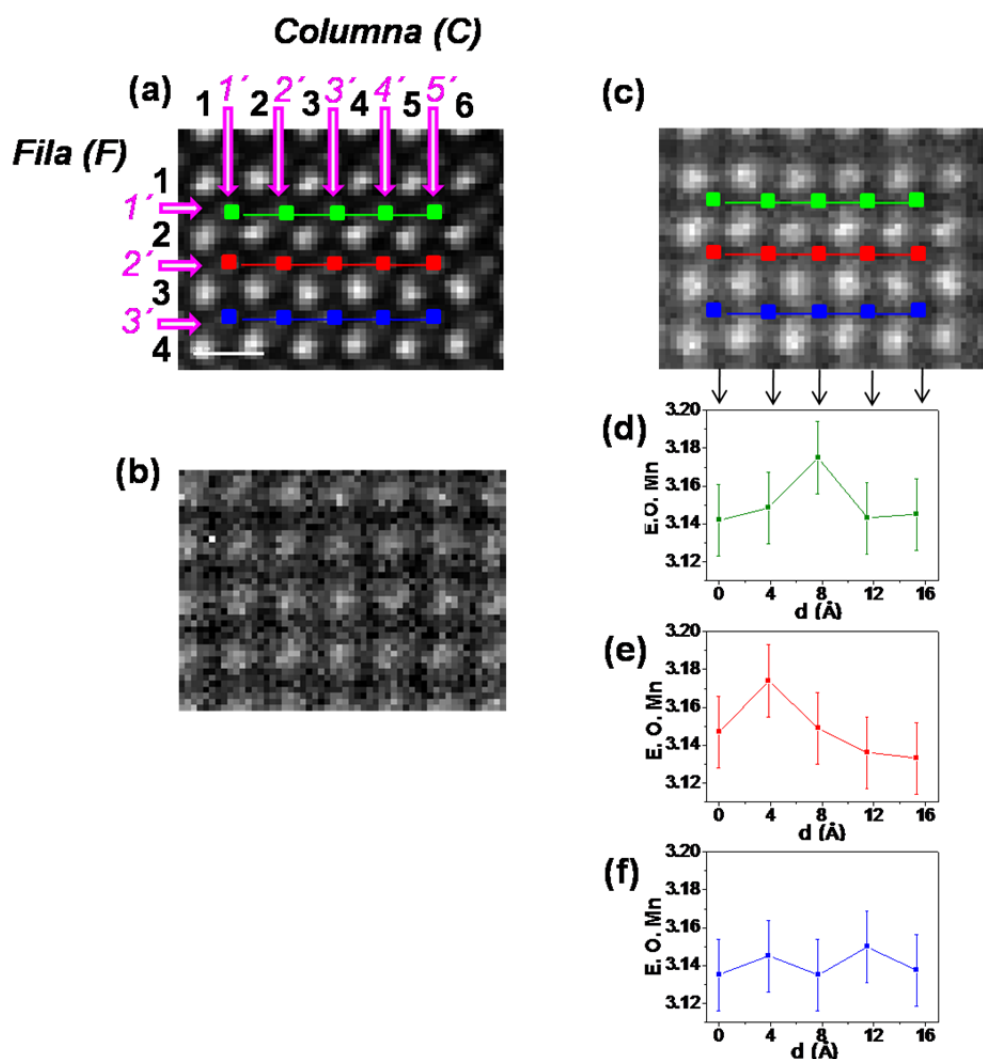


Figura III.24.- (a) Imagen HAADF simultánea correspondiente a la figura 24; (b) mapa de las diferencias ΔE obtenidas a partir del espectro de la figura 24 d; (c) mapa químico de La. Se han marcado las columnas de Mn; (d) estados de oxidación del Mn correspondientes a las columnas de la primera fila de la figura c (en verde); (e) estados de oxidación del Mn correspondientes a las columnas de la primera fila de la figura c (en rojo); (f) estados de oxidación del Mn correspondientes a las columnas de la primera fila de la figura c (en azul).

Efectivamente, se puede observar la correlación que existe entre el estado de oxidación de las columnas de Mn marcadas como (1', 2'...) en la imagen HAADF (figura III.24 a) y el brillo de las columnas A que las rodean (1, 2...) en buen acuerdo con el mapa químico del La (figura III.24c). Cuanto más intensa es la señal del La menor es el estado de oxidación. Así, por ejemplo, si nos fijamos en la columna atómica de Mn correspondiente a la fila (F) 1' y la columna (C) 1', rodeada de cuatro columnas de La (La1: F1-C1; La2: F1-C2; La3: F2-C1 and La4: F2-C2) de alta intensidad (ver figura III.24 c y tabla III.7), comprobamos que muestra un

estado de oxidación con un valor de alrededor de 3.14, mientras que el estado de oxidación promedio de las columnas de Mn en F1'-C3', en un entorno en el que la señal de La baja comparativamente (La1: F1-C3; La2: F1-C4; La3: F2-C3 y La4: F2-C4) (ver figura III.25 y tabla III.6) es 3.17. Esta tendencia descrita, es clara para las tres filas, por lo que podemos decir que el estado de oxidación más alto (mayor presencia de Mn⁴⁺) está siempre ligado a una concentración de La más baja (es decir, mayor concentración de Ca) de acuerdo con la intensidad más baja de la señal del La en estas posiciones (ver tabla III.6 para una mayor claridad) en las tres filas de columnas atómicas analizadas (figuras III.24 d-e). En este punto, conviene mencionar que hemos analizado la señal del La y no la del Ca ya que, como quiera que estamos utilizando una dispersión en energía de 0.1 eV y el porcentaje de Ca es solo del 10%, el mapa químico del Ca es mucho más ruidoso que el del La. De este modo, se obtiene una correlación más precisa entre la localización espacial del alcalinotérreo y el estado de oxidación del Mn.

Tabla III. 7 Distribución de intensidades correspondientes al mapa de La de la figura III.26

	Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 4	Columna 5	Columna 6
Fila 1	3480	3200	3050	2600	2900	2700
Fila 2	3800	3250	2950	3600	3250	3150
Fila 3	3700	3450	3600	3700	3250	3700
Fila 4	3650	3820	3970	3560	3650	3380

Para terminar, hemos realizado el análisis estadístico de la distribución del La y del estado de oxidación del Mn, tanto en el área anteriormente descrita (figura III.23) como en otras áreas diferentes. En la figura III.25 se muestran los histogramas correspondientes a la distribución del estado de oxidación del Mn en el área marcada en la figura III.23, así como otro conjunto de zonas de esta imagen. En la figura III.26 se muestran estos mismos histogramas en relación con la distribución

de intensidades de las columnas de La. Los resultados son coherentes con la información suministrada hasta el momento. Por una parte, en cuanto al estado de oxidación del Mn, se confirma una distribución heterogénea del mismo, si bien la situación más probable es que el estado de oxidación esté entre 3.13 y 3.15. Este resultado sugiere un valor promedio de 3.14 ± 0.02 en buen acuerdo con el valor nominal (3.10).

Por otra parte, en relación a la distribución del La, también se deduce una distribución heterogénea que pone de manifiesto una variación local de la concentración de La/Ca tanto en el área analizada (figura III.23 a) como en un conjunto de zonas diferentes dentro de la misma imagen.

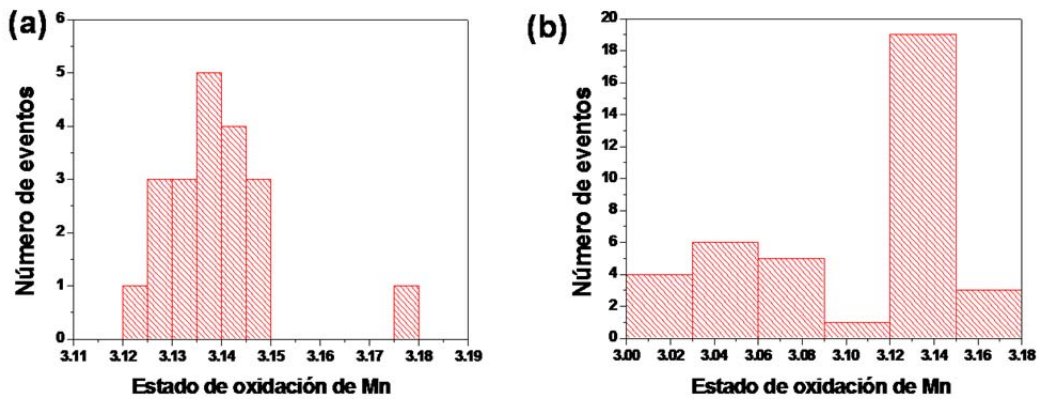


Figura III. 25.- Histogramas correspondientes a la distribución del estado de oxidación más probable en las siguientes zonas: (a) área analizada en la figura III.23 a; (b) distintas áreas de la imagen que se muestra en la figura III.24 a.

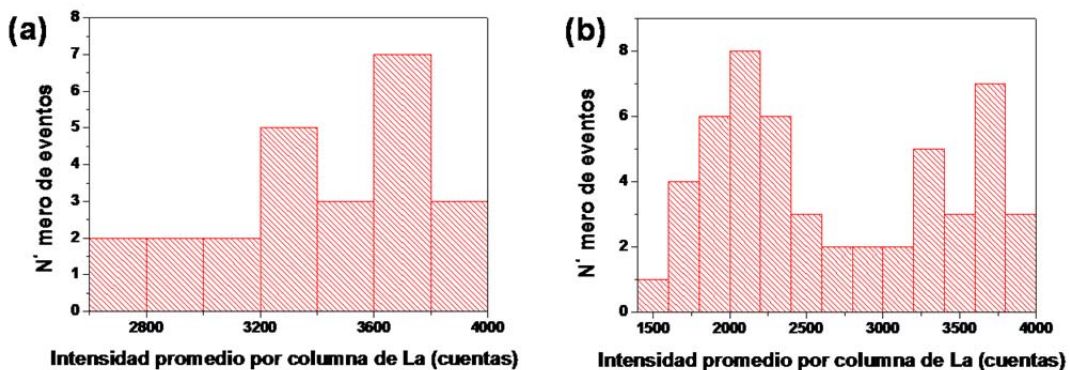


Figura III. 26.- Histogramas correspondientes a la distribución de intensidades de las columnas A en las siguientes zonas: (a) área analizada en la figura 23 a; (b) distintas áreas de la imagen que se muestra en la figura 23 a.

III.4. Conclusiones

Los datos presentados ponen de manifiesto la existencia de inhomogeneidades químicas a nivel atómico tanto en la distribución del catión A (La y Ca), como del Mn. Además existe una correlación entre ambas. Efectivamente, se ha demostrado la existencia de columnas de Mn con mayor porcentaje en Mn^{4+} situadas en un entorno con mayor porcentaje de Ca, así como, de columnas con mayor porcentaje de Mn^{3+} en un entorno con mayor porcentaje en La, o menor concentración relativa en Ca. Esta distribución observada experimentalmente es el origen de la separación de fases nanométricas debido a la formación de estos *clusters* de diferente composición, como se representa esquemáticamente en la figura III.27. A temperatura ambiente, la distribución heterogénea de La y Ca induce el desorden químico, que queda patente en el comportamiento aislante y paramagnético del $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$. Sin embargo, por debajo de la temperatura de Curie, este desorden químico intrínseco del material induce una separación de fases magnéticas y eléctricas, ya que el efecto atractor de huecos de los iones Ca^{2+} confinando a los Mn^{4+} (huecos) impide su movilidad y, a su vez, la conductividad metálica. El umbral de percolación entre los iones Ca^{2+} en $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ requiere un valor de $x=0.125$, lo que explica el comportamiento aislante observado en $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, ya que para esta concentración de iones alcalinotérreos no existe interacción entre ellos.

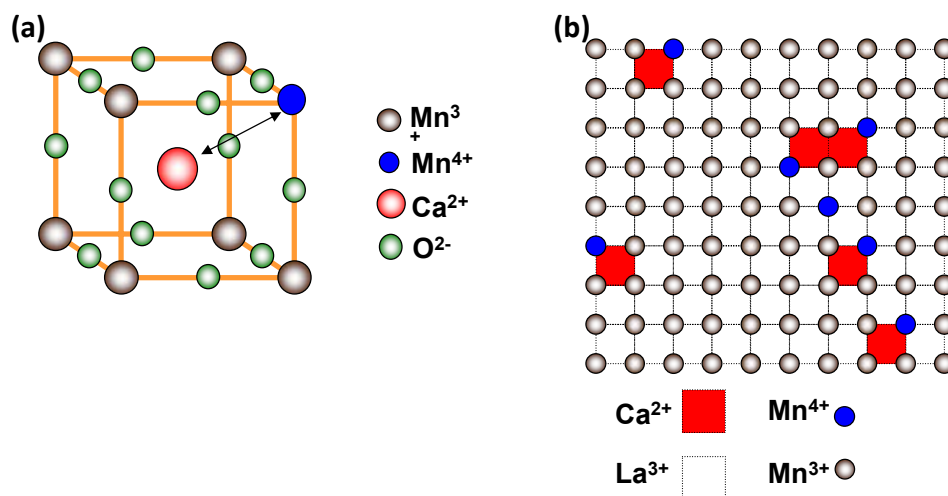


Figura III.27.-(a)Representación esquemática de una celda pseudocúbica perovskita. (b) Modelo esquemático que representa los clusters aislados (en rojo) de Ca^{2+} y Mn^{4+} embebidos en una matriz de LaMnO_3 (en blanco) para la muestra de $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$.

La restricción del mecanismo de doble canje a la primera esfera de coordinación de iones Ca^{2+} da lugar a una localización del orden ferromagnético, es decir, un polarón magnético, en la misma “nano-región”. Este efecto es similar al observado en semiconductores magnéticos diluidos,^[26] en los que los grandes momentos ordenados se explican como consecuencia de la creación de un polarón magnético debida a la interacción entre el catión magnético y un electrón atrapado en una vacante.

Podemos concluir, por tanto, que la heterogeneidad química a nivel atómico, demostrada experimentalmente mediante microscopía electrónica con aberración corregida en sonda, conduce a la atracción entre los iones divalentes y los huecos, y constituye el origen del mecanismo de separación de nanofases que explica el comportamiento eléctrico y magnético de perovskitas magnetorresistentes de manganeso. Este efecto atractor no ha sido tenido en cuenta hasta el momento en las diferentes aproximaciones teóricas al origen del diagrama de fases eléctricas y magnéticas de estos sistemas.

III.5 Bibliografia.

- [1] B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybziński, P. W. Klamut, J. E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C. W. Kimball, J. D. Jorgensen, S. Short, *Phys. Rev. B* 60, 7006, **(1999)**.
- [2] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, A. Asamitsu, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 79, 3234, **(1997)**.
- [3] E. Dagotto, *Science* 309, 257-262, **(2005)**.
- [4] Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* 69, 3, 797 **(2006)**.
- [5] V. Moshnyaga, A. Belenchuk, S. Hühn, C. Kalkert, M. Jungbauer, O. I. Lebedev, S. Merten, K.-Y. Choi, P. Lemmens, B. Damaschke, K. Samwer, *Phys. Rev. B* 89, 024420 **(2014)**.
- [6] P.G. de Gennes, *Phys. Rev.* 118, 141, **(1960)**.
- [7] C. Zener, *Phys. Rev.* 81, 440, **(1951)**.
- [8] A. J. Millis, P. B. Littlewood, B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* 74, 5144, **(1995)**.
- [9] H. Röder, Jun Zang, A. R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1356, **(1996)**.
- [10] G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, M. Pissas, I. Panagiotopoulos, G. Kallias, D. Niarchos, C. Dimitropoulos, J. Dolinsek, *Phys. Rev. B* 59, 6390, **(1999)**.
- [11] P. Schiffer, A. P. Ramírez, W. Bao, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3348 **(1995)**.
- [12] C. -W. Cheong, H. Y. Hwang, *Ferromagnetism vs Charge/Orbital Ordering in Mixed Valent Manganites, in Colossal Magnetoresistance Oxides*, edited by Y. Tokura (London, Gordon & Breach Science d Publishers, Advances in Condensed Matter Science), vol 2, 2000.
- [13] A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto, *Science* 283, 2034 **(1999)**.
- [14] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai. Kozona, *Appl. Phys. Lett.* 63, **(1993)**.
- [15] C. H. Chen, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4042 **(1996)**.

- [16] P. G. Radaeli, D. E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* 55, 3015, **(1997)**.
- [17] J. Alonso, E. Herrero, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, J. L. Martínez, J. M. Rojo, A. Hernando. *Phys. Rev. B* 62, 11328 **(2000)**.
- [18] J. M. Alonso , A. Arroyo, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, J. L. Martínez, J. M. Rojo, A. Hernando, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 64, 172410, 1 **(2001)**.
- [19] J. M. Alonso, A. Arroyo, J. M. González-Calbet, A. Hernando, J. M. Rojo, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* 15, 2864 **(2003)**.
- [20] R. Cortés-Gil, J. M. Alonso, J. M. Rojo, A. Hernando, M. ValletRegí, M. L. Ruiz-González, J. M. González-Calbet, *Prog. Solid State Chem.* 38, 38 **(2010)**.
- [21] L. Ruiz-González, D. González-Merchante, R. Cortés-Gil, J. M. Alonso, J. L. Martínez, A. Hernando, J. M. González-Calbet, *Chem. Mater*, 27, 1397 **(2015)**.
- [22] J. X. Ma, D. T. Gillespie, E. W. Plummer, J. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 95, 1, 237210 **(2005)**.
- [23] J. M. González-Calbet, E. Herrero, N. Rangavittal, J. M. Alonso, J. L. Martínez, M. Vallet-Regí, *J. Solid State Chem.* 148, 158 **(1999)**.
- [24] M. Varela, M. P. Oxley, W. Luo, J. Ç. Tao, M. Watanabe, A. R. Lupini, S. T. Pantelides y S. J. Pennycook *Phys. Rev.B* 79, 085117 **(2009)**.
- [25] R. Cortés-Gil, M. L. Ruiz-González, D. González-Merchante, J. M. Alonso, A. Hernando, S. Trasobares, M. Vallet-Regí, J. M. Rojo, J. M. González-Calbet, *Nano Lett.*, 16, 760 **(2016)**.
- [26] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* 4, 173 **(2005)**.

IV. Estudio Estructural con Resolución Atómica del Sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_{2.5}$

IV.1. Introducción

La influencia de las variaciones de composición en perovskitas de manganeso con magnetorresistencia colosal ha recibido particular atención, ya que son extraordinariamente sensibles a pequeños cambios en la composición que, a su vez, pueden generar variaciones sustanciales en sus propiedades eléctricas y magnéticas convirtiéndolas en candidatas ideales para el desarrollo de dispositivos tecnológicos basados en óxidos fuertemente correlacionados. Este es el caso del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ que presenta magnetorresistencia colosal.^[1,2] Esta disolución sólida, con estructura tipo perovskita en un amplio margen de composición, ha sido ampliamente discutida porque la presencia de manganeso en dos estados de oxidación, Mn^{3+} y Mn^{4+} , provoca una fuerte competición entre diferentes fases magnéticas en función del valor de x . Algunos de estos aspectos ya han sido abordados en el capítulo III de esta memoria, donde el Ca y el La ocupan la posición A de la celda perovskita ABO_3 .

Menor atención han recibido las variaciones de composición en la subred aniónica. Disminuir el contenido en oxígeno constituye una alternativa para modificar controladamente las propiedades físico-químicas de estas perovskitas de manganeso, ya que el mecanismo de doble canje transcurre a través de los orbitales de los iones oxígeno que ocupan los vértices de los octaedros MnO_6 . El modo de acomodación de la deficiencia aniónica puede conducir a la estabilización de nuevas superestructuras o a intercrecimientos desordenados como consecuencia de fenómenos de orden a corta distancia. La deficiencia en oxígeno, obviamente, provoca la ruptura de las interacciones $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$, responsables, en gran medida, de las propiedades de estos óxidos. Sin embargo, conviene tener en cuenta que la formación de superestructuras derivadas del tipo estructural perovskita podría dar lugar a nuevos fenómenos debido a interacciones entre las nuevas unidades ordenadas. Este es el caso del óxido $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$,^[3] derivado del tipo estructural brownmillerita,^[4] donde capas FM de octaedros intercrecen ordenadamente con capas AFM de tetraedros (Fig.IV.1).

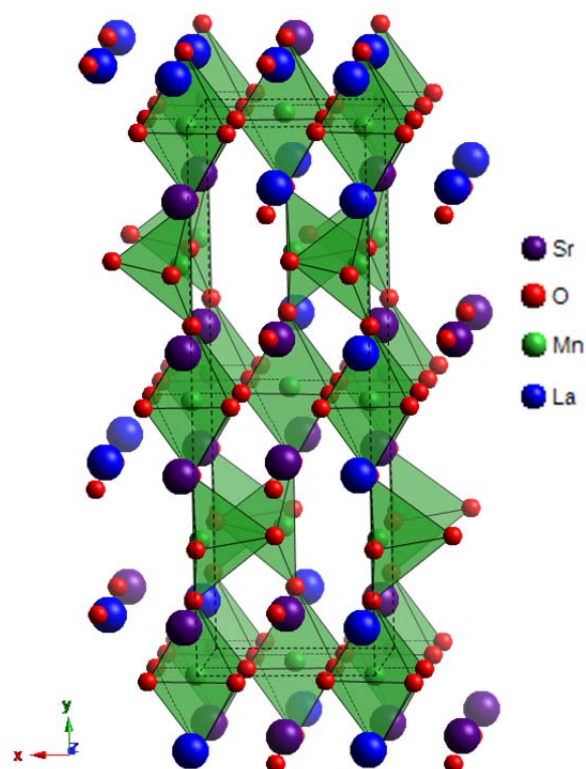


Figura IV.1.- Modelo estructural característico del tipo brownmillerita, $A_2B_2O_5$, ($Im2$) cuyos parámetros de celda unidad son $a_c\sqrt{2} \times a_c\sqrt{2} \times 4a_c$. Nótese la superestructura de orden cuatro a lo largo del eje c como consecuencia de la diferente orientación de las capas de tetraedros adyacentes.

Por otra parte, en la mayoría de estrategias desarrolladas para dopar con huecos estos sistemas de estado de oxidación mixto del Mn, es decir, para suministrar Mn^{4+} al sistema, se sustituye la tierra rara (normalmente, La) por un ion divalente alcalinotérreo, usualmente Sr o Ca, de forma que cada ion divalente introducido en el sistema crea un hueco en los niveles e_g del Mn. Sin embargo, el " $LaMnO_{3+\delta}$ " tiene un comportamiento FM, porque en lugar de tener exceso de oxígeno en posiciones intersticiales de la estructura perovskita, tiene igual concentración de vacantes catiónicas en las subredes La y Mn que proporcionan huecos Mn^{4+} al sistema. Aunque en escasas ocasiones la creación de vacantes catiónicas se ha utilizado como mecanismo alternativo a la creación de huecos, se ha puesto de manifiesto que esta estrategia de síntesis ha dado lugar a manganitas de La dopadas con Sr y con vacantes en las subredes catiónicas A y B de la estructura perovskita que proporcionan valores de magnetorresistencia más elevados y a temperatura más alta que los correspondientes a materiales sin vacantes catiónicas.^[5]

Efectivamente, la generación de vacantes catiónicas en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, manteniendo constante la concentración de huecos electrónicos es un camino poco explorado para eliminar el estado de orden de cargas, conduciendo a materiales metálicos y ferromagnéticos con magnetorresistencia colosal. La sustitución posterior de Ca por Sr en las manganitas con deficiencia catiónica parece ser la llave para conseguir materiales conductores y ferromagnéticos con magnetorresistencia colosal a temperatura ambiente. Además, la creación de estas vacantes permite cambiar la concentración de iones divalentes sin modificar el porcentaje de huecos, pudiendo así preparar materiales FM y metálicos pero con contenidos de Mn^{4+} que, en sistemas sin vacantes, conducen a orden de cargas y, por tanto, a un comportamiento aislante.^[6-8]

Particular interés presentan estos sistemas cuando la concentración de dopante divalente es $x=0.5$. En los diferentes diagramas de fases magnéticas y eléctricas de estos sistemas, existe un acuerdo generalizado en que el comportamiento del sistema dopado con 50% de Ca en las posiciones A de la perovskita cambia de FM, para $x<0.5$, a AFM y aislante para $x=0.5$ asociado a un estado de orden de cargas en el que los huecos Mn^{4+} están bloqueados en un empaquetamiento periódico y no son capaces de participar en ningún mecanismo de conducción.^[9-11] Sin embargo, cuando el dopante divalente es Sr, los diagramas de fase revelan que la competición entre el FM de doble canje y el orden de carga AFM da lugar a una transición de primer orden inducida por un campo magnético relativamente bajo, de forma que para esa concentración de dopante desaparece el orden de cargas y el sistema sigue siendo FM y conductor.

Como decíamos anteriormente, la reducción topotáctica de este material con 50% de Sr, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, conduce al orden de las vacantes aniónicas en un material de composición $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$ ^[3] del tipo estructural brownmillerita que contiene Mn en tres estados de oxidación y en distintos porcentajes: 12.5% de Mn^{4+} , 25% de Mn^{3+} y 62.5 % de Mn^{2+} . Estudios XANES³ sugieren que el Mn^{3+} y el Mn^{4+} se sitúan en las capas de octaedros mientras que el Mn^{2+} , en mayor proporción, ocupa, por una parte, todas las posiciones tetraédricas y también parte de las octaédricas junto con el Mn^{3+} y el Mn^{4+} . Así, en este óxido, a pesar de haberse roto múltiples interacciones $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$, éstas se mantienen en dos dimensiones en las capas

octaédricas. De esta forma, este óxido presenta un doble comportamiento magnético donde la contribución ferromagnética parece estar relacionada con interacciones de doble canje bidimensionales en las capas octaédricas. Es más, medidas de resistencia en este material muestran un 80% de magnetorresistencia a 75 K,^[4,12] que se atribuye tanto a MCR en las capas de octaedros, $[\text{MnO}_6]_O$, como a MTR entre capas $[\text{MnO}_6]_O$ y capas de tetraedros, $[\text{MnO}_4]_T$, aislantes de forma similar a lo que ocurre en fases Ruddlesden-Popper en las que las capas de octaedros están separadas por bloques tipo cloruro sódico aislantes. Sobre la base de este comportamiento, puede pensarse que óxidos de manganeso derivados del tipo estructural brownmillerita pueden ser potenciales precursores de una nueva familia de óxidos magnetorresistentes.

Dado que la introducción de vacantes catiónicas mejora el comportamiento magnetorresistente del sistema La-Sr-Mn con la subred aniónica completa y puede modificar su comportamiento magnético, hemos establecido una estrategia de síntesis dirigida a introducir vacantes catiónicas en el óxido derivado del tipo estructural brownmillerita para ver su influencia en sus propiedades estructurales y físico-químicas.

Para un exhaustivo conocimiento y comprensión de estas propiedades en este tipo de sistemas se requiere un exhaustivo análisis de los dominios químicos y cristalográficos presentes en el material por pequeño que sea su rango de extensión. Para hacer esto se requiere una caracterización a nivel atómico. Como se ha detallado en el capítulo II, la microscopía electrónica de transmisión y las técnicas asociadas como las espectroscopias EDS y EELS son herramientas extraordinariamente poderosas para visualización directa y caracterización a nivel local. La incorporación de correctores de aberración, particularmente, microscopios STEM con corrector de aberración en la lente condensadora, permite una capacidad analítica en técnicas de imagen y espectroscópicas que usadas combinadamente proporcionan información estructural y química con resolución sub-Angstrom. Esto permite explorar las propiedades locales de los óxidos funcionales a nivel atómico, y por tanto, un conocimiento más profundo de la relación composición-estructura-propiedades.

Sobre la base de estas ideas, nuestro objetivo en este capítulo se dirige a mostrar cómo un sólido altamente heterogéneo de composición $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$, obtenido por modificación química del material de partida $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$, que presenta CMR, se puede caracterizar con resolución espacial al nivel atómico usando esta microscopia con aberración corregida. De esta forma se mostrarán defectos extensos aislados no mostrados hasta ahora en estos sistemas al tiempo que se identifican capas atómicas aisladas en estas perovskitas de manganeso deficientes en oxígeno. Como resultado se propone un nuevo modo de acomodación de la deficiencia de oxígenos. Es importante resaltar, una vez más, que la explotación de la enorme capacidad de este tipo de microscopia se ha dirigido fundamentalmente a la caracterización de heteroestructuras artificiales altamente ordenadas.^[13,14] En este capítulo intentamos poner de manifiesto que se trata de una técnica emergente y muy poderosa para resolver problemas analíticos y estructurales con resolución atómica en óxidos con superestructuras complejas altamente heterogéneos incluso en forma policristalina.

IV.2. Síntesis de $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_{2.5}$

IV.2.1 Síntesis de las fases de partida con la subred aniónica completa

Para la obtención de las fases reducidas de composición $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_{2.5}$, derivadas del tipo estructural brownmillerita, se prepararon en primer lugar los correspondientes óxidos del tipo perovskita, con la subred aniónica completa, para a continuación proceder a su reducción. Se prepararon, en primer lugar los óxidos mixtos de fórmula general $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_3$, con distinto porcentaje de vacantes catiónicas como se describe en la tabla IV.1. Para ello, se mezclaron cantidades estequiométricas de los óxidos La_2O_3 , SrCO_3 y MnO_2 que se trataron al aire a 1300°C durante 140 horas. Previamente, se llevó a cabo la descarbonatación y secado de los óxidos La_2O_3 y MnO_2 a las temperaturas de 800 y 150°C , respectivamente. Los productos obtenidos se estudiaron mediante difracción de RX. En todos los casos, los máximos de difracción se pueden asignar a una celda tipo perovskita ortorrómbica y grupo espacial Pnma ($n^\circ 62$). Una vez comprobada la estabilización de las fases se llevó a cabo su reducción.

Tabla IV.1.- Relación de valores de “z” y “x” para la composición $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_3$

Muestra	z	x	$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_3$
Z0	1	0.5	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$
Z1	0.99	0.47	$\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$
Z2	0.98	0.44	$\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_3$

Alternativamente se ha preparado una muestra sin vacantes catiónicas pero con distinta relación de La y Sr ($\text{La}/\text{Sr} \neq 1$), de composición $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$, y que se discutirá en el transcurso de este capítulo.

IV.2.2. Síntesis de las fases reducidas

Para la obtención de las fases reducidas de fórmula $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_{2.5}$, se ha utilizado una balanza Cahn D-200, (Anexo-I). Para ello, se utilizó una mezcla de H_2 (0.2 mbar) y He (0.3 mbar). Se calentó la muestra, inicialmente, desde temperatura ambiente hasta 400°C con un gradiente de $6^\circ\text{C}/\text{min}$; posteriormente, hasta 580°C a

0.15°C/min. En estas condiciones se alcanza el contenido en oxígeno deseado y la muestra se somete a un recocido durante 4 días en atmósfera inerte de He, para favorecer el orden de las vacantes aniónicas.^[15-17] A modo de ejemplo, en la figura IV.2 se muestra el termograma correspondiente a la estabilización de la fase $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$.

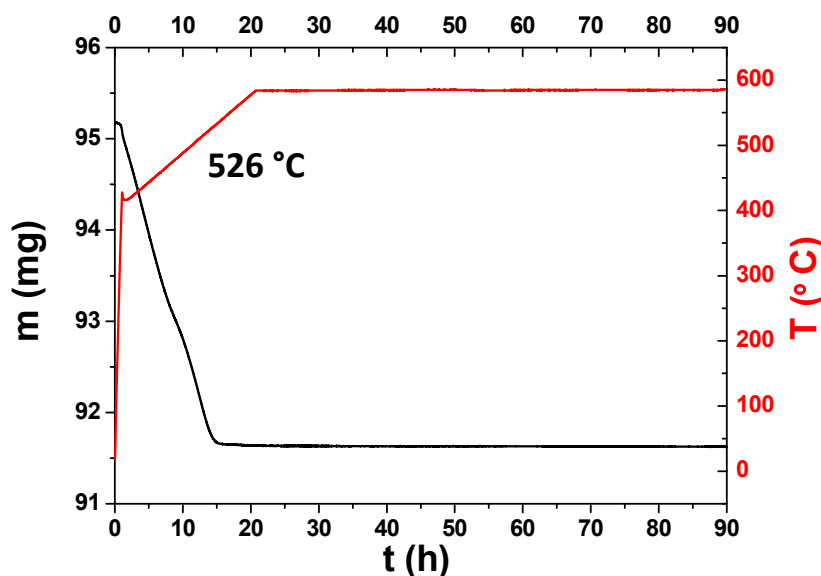


Figura IV.2.- Curva de reducción correspondiente al proceso: $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_3 \rightarrow \text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$.

En la figura IV.3 se muestran los diagramas de difracción correspondientes a las tres muestras reducidas. En los tres casos, todos los máximos se pueden asignar de acuerdo con una celda unidad del tipo estructural brownmillerita (Ibm2) de parámetros:

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$ $a=5.418(3)$ $b=16.761(2)$ y $c=5.400(3)$ Å.

$\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_{2.5}$ $a=5.413(1)$ $b=16.754(5)$ y $c=5.423(1)$ Å.

$\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ $a=5.397(1)$ $b=16.721(6)$ y $c=5.438(1)$ Å.

A pesar de que en todos los casos se mantiene un diagrama característico del tipo estructural brownmillerita, cabe destacar que la introducción de vacantes catiónicas conduce a un ensanchamiento de los máximos de difracción que es especialmente notable en el caso de $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$, lo que podría estar relacionado con la presencia de fenómenos de orden-desorden.^[18] En este sentido, es necesario llevar a cabo una caracterización estructural más precisa por medio de difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución.

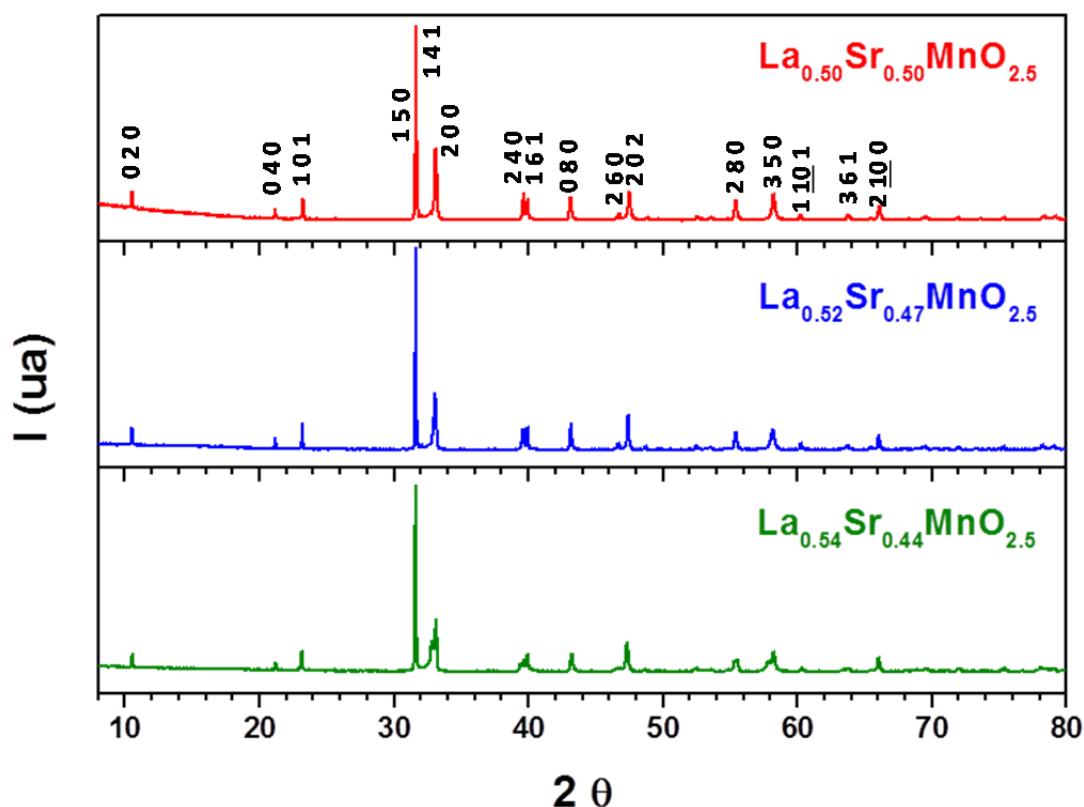


Figura IV.3. - Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las fases a) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$; b) $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_{2.5}$ y c) $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$.

IV.2.3. Análisis composicional

IV.2.3.1. Determinación de la composición catiónica

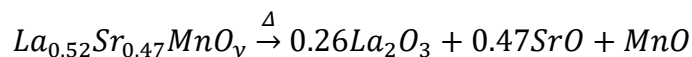
El estudio composicional promedio de las muestras se ha llevado a cabo mediante el uso de una microsonda (EPMA) acoplada a un microscopio JEOL JXA-89000M. Para cada muestra se han analizado 15 áreas distintas de varios μm obteniéndose una relación catiónica de acuerdo con la nominal.

Además se ha realizado un estudio mediante EDS en un microscopio electrónico JEOL JEM 3000F de emisión de campo, con un espectrómetro Oxford. Los resultados obtenidos están de acuerdo con la composición nominal.

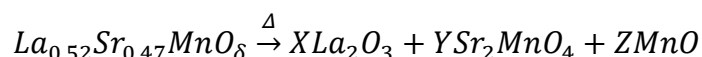
IV.2.3.2 Determinación de la composición aniónica

El contenido de oxígeno de las muestras de partida se ha determinado por análisis termogravimétrico en una termobalanza Cahn D-200. Conocida la composición catiónica de los materiales, el contenido total de oxígeno se calcula a partir de la

pérdida de peso que se produce en la reducción total de las muestras según la reacción:



Dicha reducción se lleva a cabo calentando hasta 900°C, a una velocidad de 6°/min, en una atmósfera de 0.3 mbar de He y 0.2 mbar de H₂. Los productos finales de la reducción se analizan mediante difracción de rayos X, dando lugar en todos los casos a una reacción de descomposición similar a la indicada anteriormente pero además, a una mezcla de fases de óxidos con estructura tipo K₂NiF₄ y tipo NaCl.



Al no obtenerse una mezcla formada exclusivamente por los óxidos estequiométricos de los cationes componentes, no resulta evidente el cálculo del contenido en oxígeno de la muestra de partida a partir de dichos óxidos. Para superar este inconveniente, se utiliza como referencia el *plateau* señalado en la curva de reducción (fig. IV.4) y que, como se ha podido comprobar en trabajos anteriores,^[19] corresponde a un contenido en oxígeno y=2.5. A continuación, se relacionan los pesos de la muestra de partida (106.06 mg) y de la muestra reducida en ese *plateau* (101.97 mg) con los correspondientes pesos moleculares: 168.3514 + 15.999y g/mol para la muestra de partida y 208.3489 g/mol para la muestra reducida. De este modo, se obtiene un contenido de y=3.02 para la muestra de partida. Confirmado este contenido de oxígeno para la perovskita de partida, la determinación de la composición aniónica de las muestras reducidas objeto de estudio se ha corroborado en el propio método de síntesis: La_{0.52}Sr_{0.47}MnO_{2.5} se ha preparado a partir de La_{0.52}Sr_{0.47}MnO_{3.02}, con un control exhaustivo en su contenido de oxígeno.

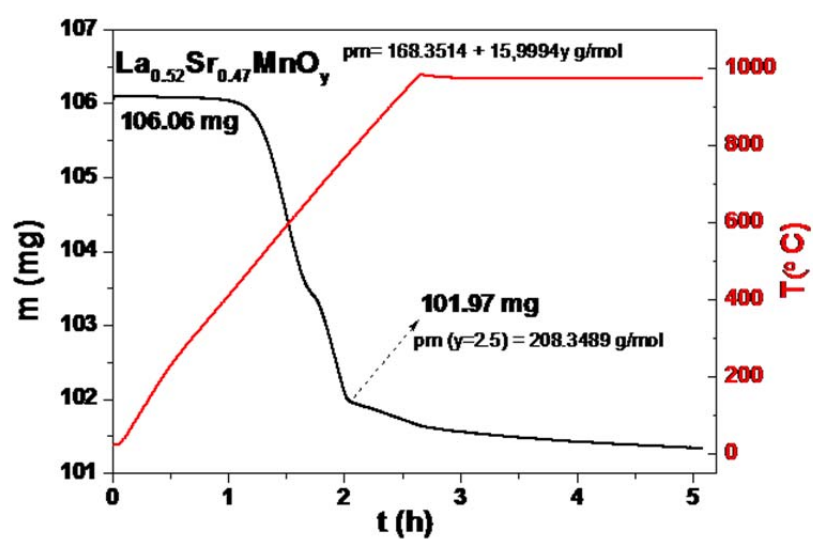


Figura IV. 4.- Termograma correspondiente a la reducción total de la muestra $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$. Se indican las masas correspondientes a los *plateaus* así como los respectivos pesos moleculares (pm).

IV.3. Caracterización estructural mediante microscopía electrónica y técnicas espectroscópicas asociadas

IV.3.1 SAED

Con objeto de obtener una información estructural más completa se ha llevado a cabo la caracterización microestructural mediante TEM y las técnicas espectroscópicas asociadas EDX y EELS. El estudio mediante SAED de las muestras $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$ y $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_{2.5}$ conduce a resultados idénticos. En ambos casos, los diagramas SAED pueden asignarse de acuerdo con una celda unidad tipo brownmillerita (1bm2). Como ejemplo representativo, en la Figura IV.5 se muestran los diagramas de difracción a lo largo de los ejes de zona $[001]_b$, $[10\bar{1}]_b$ y $[100]_b$ correspondientes a la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$.

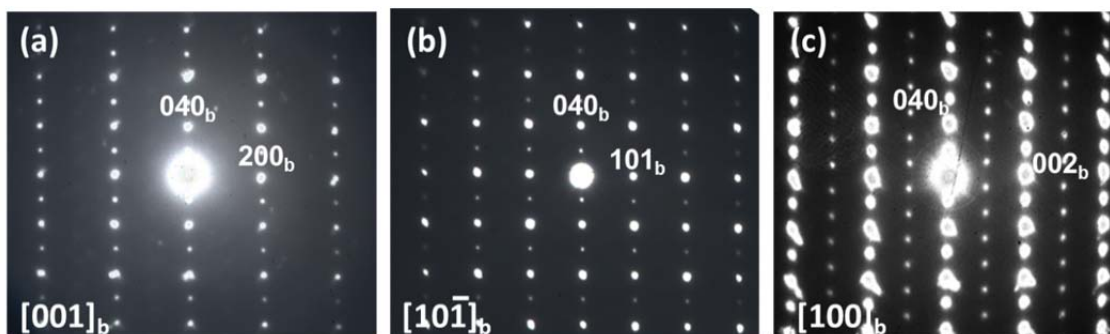


Figura IV.5.- Diagramas SAED correspondientes al material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$ a lo largo de los ejes de zona a) $[001]_b$, b) $[10\bar{1}]_b$ y c) $[100]_b$

A pesar de la similitud composicional, cuando se introduce un 2% de vacantes catiónicas, $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$, (Fig. IV.6) se observa una situación más compleja. Efectivamente, en los diagramas SAED (figura IV.6.a b c y d) puede apreciarse un alargamiento de los máximos de difracción a lo largo del eje b . Este hecho se conoce, de forma habitual en la nomenclatura anglosajona, como “*diffuse streaking*” y está relacionado con la existencia de desorden a lo largo de b . Para facilitar la interpretación resulta conveniente indexar el diagrama de difracción usando una subcelda cúbica. De esta manera el *streaking* aparece a lo largo de la dirección $[010]_c$. Este desorden estaría de acuerdo con el ensanchamiento de los máximos observado en el diagrama de difracción de rayos X.

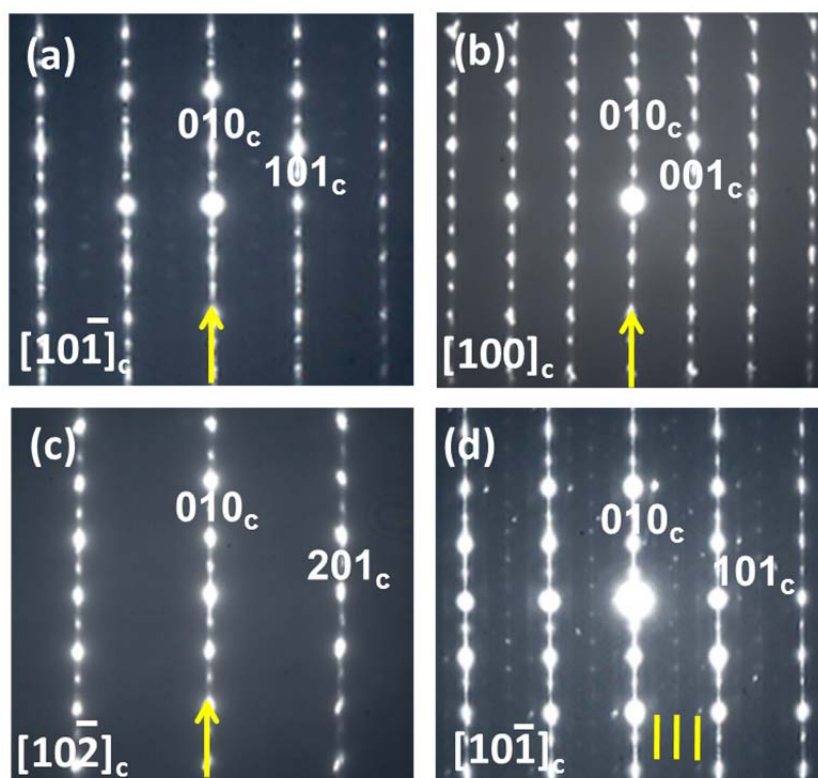


Figura IV.6.- Diagramas SAED correspondientes al material $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ a lo largo de los ejes de zona a) $[10\bar{1}]_c$, b) $[100]_c$, c) $[10\bar{2}]_c$ y d) $[10\bar{1}]_c$.

Además, es interesante destacar que, en ocasiones, se han encontrado diagramas de difracción de electrones a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_c$ como el que se muestra en la figura IV.7.d, que es ligeramente diferente al diagrama de la figura IV.7.a. Esto ocurre al desplazarnos ligeramente en el cristal o bien en cristales diferentes. Este diagrama (IV.7.d.), pone de manifiesto que, además del *streaking* difuso a lo largo de b, aparecen 3 máximos débiles a lo largo de la dirección perpendicular (marcados en amarillo en el diagrama, Figura IV.7.d) que sugiere la existencia de una superestructura de orden cuatro en esa dirección. Con objeto de esclarecer el origen de la aparición de estos fenómenos de orden-desorden o la formación de superestructura, se ha realizado un estudio por HRTEM.

IV.3.2. HRTEM

En la figura IV.7a se muestra una imagen HREM característica de la muestra $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ a lo largo de $[100]_c$ y su transformada de Fourier (FFT) (Figura IV.7.b). Se observan zonas ordenadas con una periodicidad de 0.39×0.39 nm, a lo largo de ambas direcciones perpendiculares, que está de acuerdo con una celda básica perovskita. Sin embargo, entre esas zonas aparecen planos de defectos aislados (marcados con flechas rojas) que, en ocasiones, se asocian para dar lugar a distintas agrupaciones de defectos extensos. De este modo, en la parte inferior de la figura se observan dos distancias de 0.26×0.39 nm a lo largo de b, embebidas en la matriz perovskita. Además se observan distancias de 0.65×0.39 nm, mientras que en la parte superior de la imagen, en la que aparentemente hay mayor concentración de defectos, la periodicidad observada, a lo largo de b, es 1.29 y 0.39 nm en la dirección perpendicular. Esta periodicidad, junto con el contraste observado, sugiere una celda unidad tipo K_2NiF_4 , cuya estructura puede describirse a partir del intercrecimiento ordenado de dos unidades estructurales tipo perovskita y otra tipo cloruro sódico.

Mediante el empleo del programa de simulación de imágenes de alta resolución, MacTempas, se ha realizado un cálculo de imagen teniendo en cuenta el modelo estructural K_2NiF_4 , con La y Sr distribuidos al azar en las posiciones K, y Mn ocupando las posiciones del Ni (ver modelo en figura insertada). Puede observarse un buen acuerdo entre la imagen experimental y la calculada para las condiciones de foco $\Delta f = -150$ nm y espesor $\Delta t = 5$ nm.

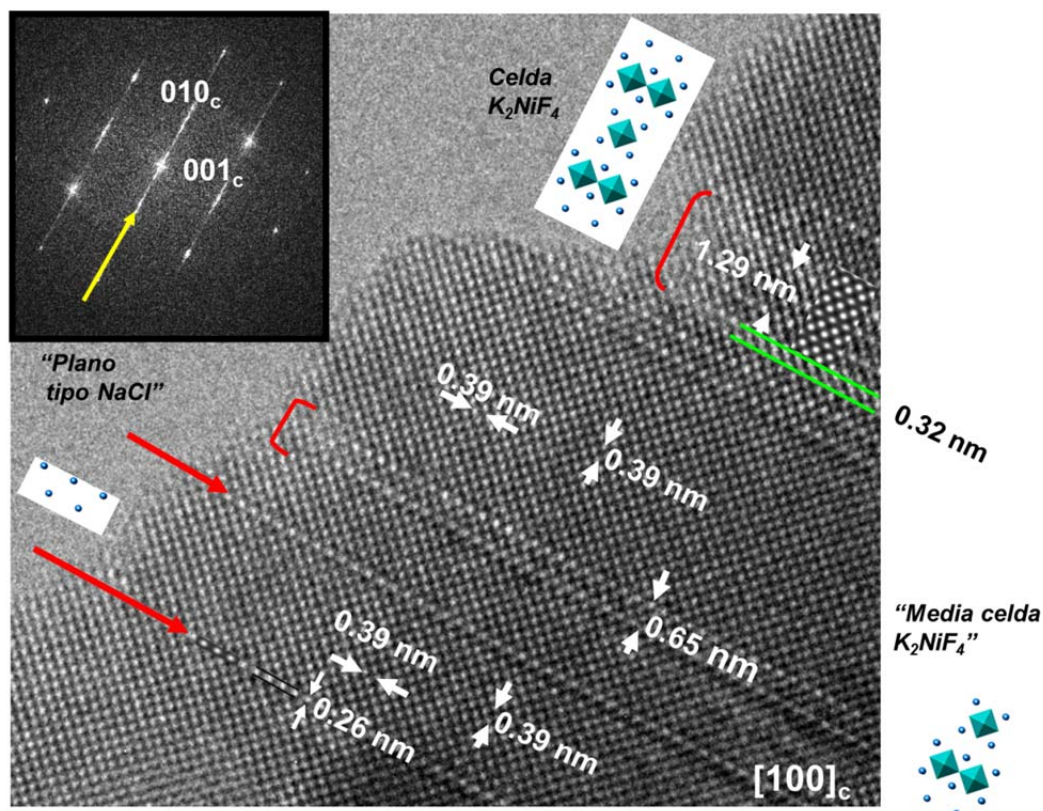


Figura IV.7.- a) Imagen HRTEM a lo largo del eje de zona $[100]_c$ en la que se han marcado las periodicidades indicadas en el texto, así como los distintos planos de defectos observados. Se incluyen los modelos estructurales esquemáticos correspondientes a: una celda unidad tipo K_2NiF_4 (en la parte superior de la figura), media celda unidad K_2NiF_4 (en la parte central derecha de la figura, al lado del defecto plano correspondiente) y un bloque tipo cloruro sódico (en la parte inferior derecha de la figura). Se incluyen los cálculos de imagen correspondientes a las distintas características estructurales observadas. b) TF de toda la imagen.

A partir de estos resultados se pueden entender los defectos planos previamente referidos y no asignados. Efectivamente, se trata de intercrecimientos de bloques tipo perovskita y cloruro sódico, desordenados, de tal manera que se encuentran planos de defectos aislados tipo NaCl, como en la parte inferior de la figura (correspondientes a una periodicidad de 0.26 nm) o bien agrupaciones de un bloque NaCl y un bloque perovskita, correspondientes a una periodicidad 0.65 nm, equivalentes a la mitad de la periodicidad de una celda K_2NiF_4 a lo largo del eje b. En ocasiones se producen intercrecimientos localmente ordenados que dan lugar a una celda unidad K_2NiF_4 , como se observa en la parte superior de la figura.

Las distancias inferiores a 0.26 nm, que corresponden a planos tipo cloruro sódico, se observan al contrastar la imagen experimental con la simulada bajo unas

condiciones de foco $\Delta f=5$ nm y espesor $\Delta t=-150$ nm. Este tipo de defectos extensos aislados en una matriz cristalográfica diferente reciben el nombre de defecto tipo Wadsley,^[20] que en este caso consiste en el intercrecimiento de planos aislados tipo cloruro sódico en el seno de una matriz tipo perovskita y que localmente se ordenan en el tipo estructural K_2NiF_4 , primer término ($n=1$) de la serie homóloga Ruddlesden-Popper.

Cabe resaltar que tras un estudio más detallado de la imagen, se pone de manifiesto la existencia de una distancia de 0.32 nm, marcada en la figura, que no corresponde a ninguna de las distancias cristalográficas características de las celdas perovskita o K_2NiF_4 .

Mediante un giro de 45° , manteniendo constante la dirección $(010)_c$ de la proyección anterior, se llega al eje de zona $[10\bar{1}]_c$ (Figura IV.9 a) de la estructura perovskita, caracterizada por distancias interplanares de 0.39 y 0.27 nm. En esta proyección, de nuevo se observa la presencia de defectos complejos inmersos en una matriz aparentemente ordenada como la perovskita, con periodicidades de 0.27 y 0.39 nm a lo largo de direcciones perpendiculares. Efectivamente, la TF realizada en esta zona (Fig. IV.8b) está de acuerdo con la celda perovskita básica.

En la parte inferior de la imagen se observa una zona más pequeña con periodicidades de 0.27 y 0.65 nm. Estas periodicidades están de acuerdo con la celda tipo K_2NiF_4 a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_c$. En la imagen ampliada (figura IV.9) puede observarse un buen acuerdo entre la imagen experimental y la calculada. Es interesante destacar, que esta proyección no se distingue del desplazamiento relativo de las unidades estructurales, perovskita y cloruro sódico, que sí se detectan a lo largo de la dirección $[100]_c$ como puede observarse en la proyecciones de esta estructura en el *inset* de la figura IV.9 a, de ahí que la periodicidad observada a lo largo de b sea la correspondiente a media celda unidad tipo K_2NiF_4 .

En la imagen de la figura IV.8 también se aprecian defectos extensos que separan las distintas zonas descritas. En la zona inferior de la imagen se observa un espaciado interplanar de 0.32 nm a lo largo de b . Conviene recordar que dichas distancias también aparecían en la proyección $[100]_c$. La TF realizada en estas

zonas de defectos extensos (Fig IV.8 c) pone de manifiesto la presencia de *streaking* difuso de acuerdo con el estudio SAED. En la zona superior se observan espaciados de 0.8 y 1.08 nm que corresponden, aproximadamente, a las distancias $2a_c$ y $2a_c\sqrt{2}$, respectivamente. En la TF realizada en esta zona (Fig IV.8 d) aparecen cuatro reflexiones adicionales a lo largo de la dirección $[10\bar{1}]_c$, que están de acuerdo con la periodicidad observada en la imagen, así como con el SAED de la figura IV.6.d.

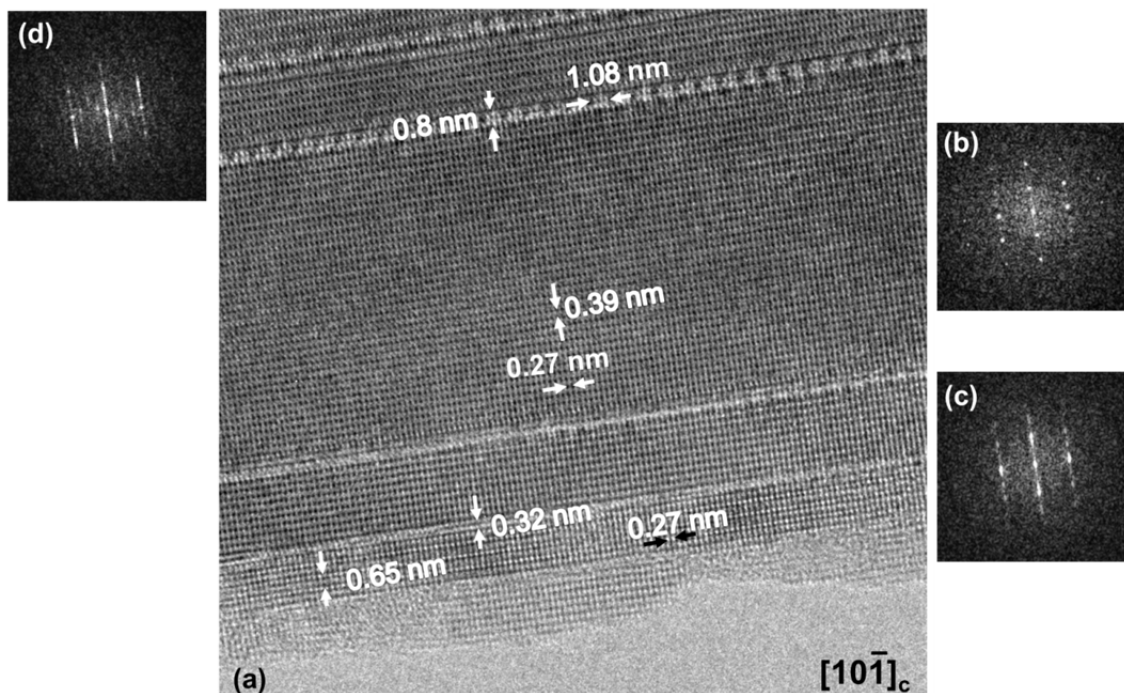


Figura IV.8.- a) Imagen HRTEM a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_c$ mostrando los defectos extensos y las distintas periodicidades observadas; b) TF correspondiente a la zona tipo perovskita. c) TF correspondiente a la zona tipo K_2NiF_4 . d) TF de la zona asignada con la celda unidad de parámetros $a=2a_c\sqrt{2}$ $b=2a_c$ y $c=a_c\sqrt{2}$, característica del compuesto $Sr_4Fe_4O_{11}$.

Estos datos indican la existencia de una superestructura de orden 4 a lo largo de la dirección $[10\bar{1}]_c$, que podría entenderse como una celda unidad de parámetros de $a=2a_c\sqrt{2}$ $b=2a_c$ y $c=a_c\sqrt{2}$, característica del compuesto $Sr_4Fe_4O_{11}$ ^[21](Fig IV.10). Efectivamente, se ha realizado un cálculo de imagen teniendo en cuenta este modelo situando los cationes La y Sr en la posición del Sr y los del Mn en las del Fe, obteniéndose un acuerdo razonable entre la imagen experimental y calculada. (Fig. IV.11). Esta superestructura de orden 4 de la perovskita se forma por la acomodación de vacantes oxígeno a través de un mecanismo que conduce a la formación de pirámides de base cuadrada. Si se gira esta estructura 45° , es decir,

se vuelve a la proyección $[100]_c$, para estudiar el intercrecimiento a lo largo de esta proyección, la superestructura no sería detectable, dado que se superponen los octaedros con las pirámides. Es decir, se vería como si se tratara de una estructura perovskita normal (Figura IV.10.b).

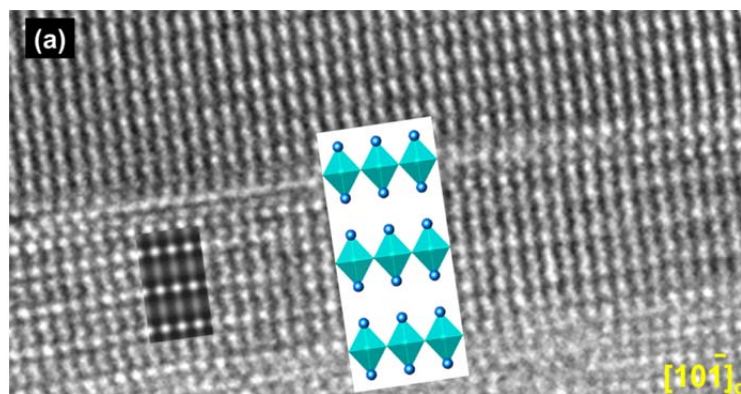


Figura IV.9.- (a) Ampliación de la zona inferior de la imagen de la figura IV. 8a. Se muestra el cálculo de imagen realizado teniendo en cuenta la estructura tipo K_2NiF_4 así como la representación esquemática de dicha modelo estructural.

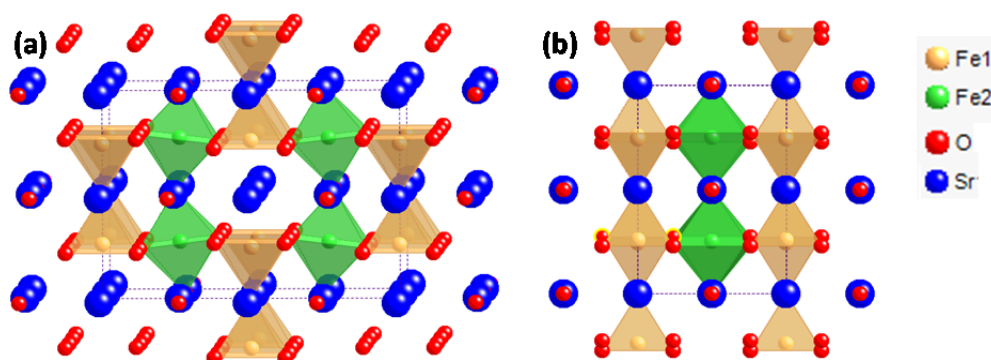


Figura IV.10.- Modelo estructural correspondiente a la fase $Sr_4Fe_4O_{11}$ a lo largo de las direcciones $[100]$ y $[10-1]$.

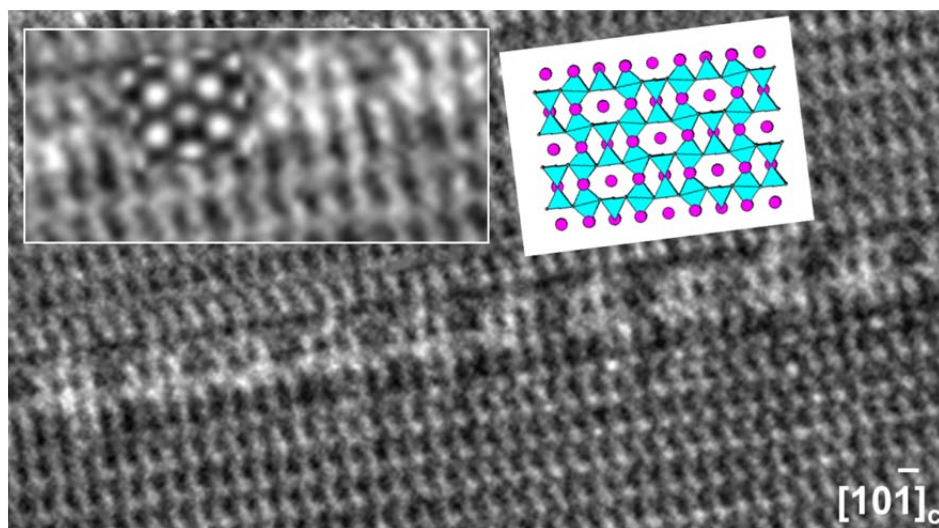


Figura IV.11.- Ampliación de la zona superior de la imagen de la figura IV.8b. Se muestra el cálculo de imagen realizado teniendo en cuenta la celda unidad característica de la fase $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$.

Los resultados descritos hasta este punto ponen de manifiesto que el compuesto $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ presenta defectos extensos debido al intercrecimiento desordenado de bloques perovskita y cloruro sódico. Además, hay zonas en las que las dos unidades estructurales se ordenan localmente dando lugar a una o varias celdas tipo K_2NiF_4 .

Estos datos sugieren que las vacantes aniónicas deben de estar distribuidas de forma mayoritariamente al azar, aunque también se han observado planos de defectos probablemente relacionados con la formación de pirámides de base cuadrada, si bien de manera muy esporádica y aislada (solo detectable a lo largo de la proyección $[10-1]$). Finalmente tanto a lo largo del eje de zona $[100]_c$ y $[10-1]_c$ se han detectado periodicidades de 0.312 nm que a priori no se han podido asignar con los tipos estructurales perovskita y/o cloruro sódico. En este punto, no resulta evidente el origen de los defectos extensos, intercrecimientos desordenados de perovskita y cloruro sódico, ya que no parece que estén relacionados con las vacantes aniónicas y la concentración de vacantes catiónicas es muy pequeña. De hecho, en estudios previos realizados en perovskitas con vacantes catiónicas^[22] la estructura se mantiene. Por otra parte, hay que tener en cuenta que para mantener el estado de oxidación del Mn con respecto a la fase $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$ ha sido necesario variar ligeramente la relación La/Sr. Efectivamente, dicha relación ya no es 1 y puede que la fase perovskita no sea capaz de acomodar esta variación

manteniendo su estructura por lo que podrían producirse cambios estructurales locales, dando lugar a defectos planos. Basándonos en este razonamiento, sería lógico pensar que las distintas zonas observadas tuvieran diferente relación La/Sr. Aunque, de forma alternativa al uso de la microsonda, se ha llevado a cabo un estudio más local mediante espectroscopia EDX y no parece que existan diferencias significativas. Por otra parte, esto no es de extrañar ya que las zonas que queremos analizar son muy pequeñas, del orden de una celda unidad. En este sentido, es imprescindible utilizar una técnica que sea sensible a la composición, como la microscopía STEM, utilizando un detector anular de alto ángulo (HAADF).

IV.3.3. STEM-HAADF en el microscopio 300FEG

La figura IV.12 muestra dos imágenes correspondientes a la misma zona del cristal: (a) imagen HRTEM y (b) imagen HAADF. En ambas, la presencia de defectos es evidente. Además, el contraste oscuro que se observa en la imagen HAADF coincide con los defectos marcados con líneas en la imagen HRTEM, lo que sugiere un cambio de composición en el defecto.

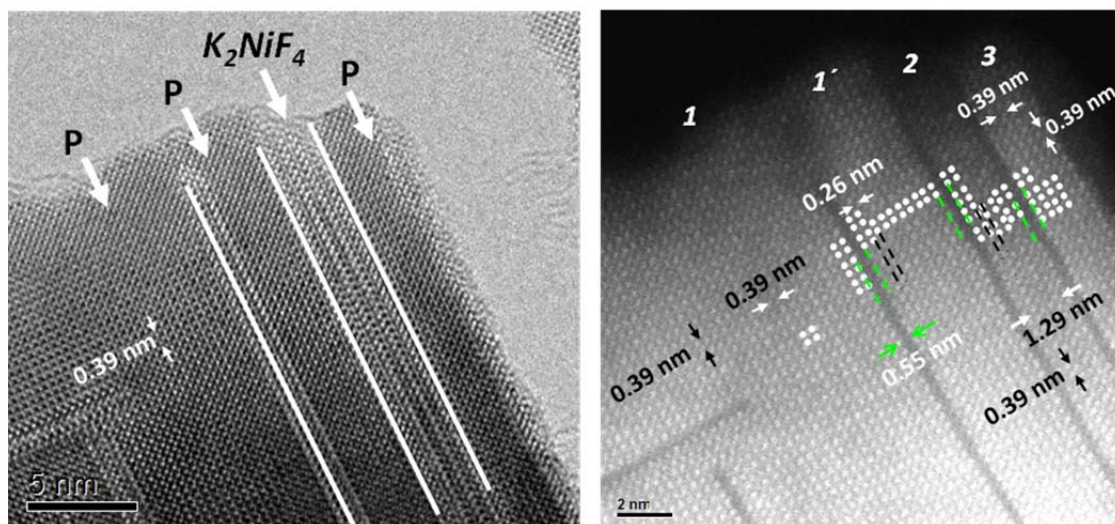


Figura IV.12.- Imágenes adquiridas en el microscopio JEOL 300 FEG en modo a) TEM y b) STEM correspondientes a la misma zona de un cristal.

Efectivamente, en la imagen STEM se aprecian con claridad dos tipos de contraste: uno más brillante, en las zonas 1, 1', 2 y 3 y otro menos brillante, en las zonas indicadas con espaciados reticulares de 0.55 nm. El más brillante indica un número atómico mayor, ya que se trabaja en condiciones HAADF, en las que el contraste depende del número atómico Z . Como los cationes presentes son La, Sr y Mn, el contraste más brillante tiene que corresponder al La y/o al Sr que ocupan la posición A de la perovskita. En la zona marcada 1, se observan contrastes brillantes ordenados en la disposición característica de la subred A de la perovskita, con una periodicidad de 0.39 nm a lo largo de las dos direcciones perpendiculares, tal y como se observa en la imagen TEM (en las zonas P) y, dado que no hay diferencias de contraste en estas posiciones, probablemente sugiere una distribución desordenada de La y Sr. En el centro de estos cuatro contrastes brillantes debería observarse uno menos brillante correspondiente al Mn, de menor número atómico ($Z=25$). El hecho de que no se observe está relacionado con la resolución del microscopio (ver Anexo-I) que solo posibilita la observación de

las posiciones A de la perovskita. En la zona 1' la situación es prácticamente idéntica con la excepción de que en el límite inferior, que está en contacto con la zona 1 a través de una franja oscura, se produce un desplazamiento de los bloques perovskita. La distancia entre estos bloques es 0.26 nm, de acuerdo con la inserción de un plano tipo cloruro sódico (líneas discontinuas). La distancia correspondiente a la franja menos brillante es 0.55 nm. Cabe destacar que a un lado y a otro de ésta, los contrastes correspondientes a las posiciones A están mutuamente desplazados, lo que estaría de acuerdo con otro plano cloruro sódico. Sin embargo, en este caso la distancia es algo mayor que la del plano cloruro sódico y, además, el contraste es claramente diferente, lo que sugiere cambios en la composición química. Como el contraste es menos brillante es lógico asociarlo con un menor número atómico. Es decir, podría corresponder tanto a un plano más rico en Sr como también a un plano más rico en Mn. Esta situación se repite en distintas zonas de la imagen. La zona 2 corresponde a dos desplazamientos de los bloques perovskita, dando lugar a la inserción de dos planos cloruro sódico, con lo que se puede interpretar como una celda tipo A_2BO_4 . En la zona 3 vuelven a observarse contrastes ordenados característicos del catión A de una estructura perovskita.

La imagen STEM-HAADF pone de manifiesto la existencia de planos de defectos con distinta composición. Los posibles elementos presentes serían Sr y Mn ya que tienen menor número atómico que el La. En la figura IV.13 a se representa de forma esquemática la celda K_2NiF_4 ideal en la que el La y Sr ocuparían, al azar, las posiciones del K, y el Mn las del Ni. A partir de aquí, con la información disponible se pueden plantear dos modelos. Por una parte, si consideramos que el plano oscuro de la figura IV. 12 b es un plano tipo cloruro sódico más rico en Sr (ver figura IV.13 b) con respecto al La, la distancia interplanar debería aumentar debido al mayor tamaño del Sr con respecto al La (representado con flechas moradas en figura IV. 13b). Sin embargo, en la imagen experimental se observa una distancia de 0.55 nm, menor que la correspondiente a media celda tipo K_2NiF_4 (0.65 nm). Por otro lado, se puede suponer que las posiciones A (ver figura IV.13.c) están ocupadas por átomos de Mn. Esto supondría la introducción de una nueva capa de octaedros en una disposición inestable que evolucionaría a la situación mostrada

en la figura IV.13.d. Esto iría acompañado de una disminución de la distancia típica de media celda unidad tipo K_2NiF_4 (marcado con flechas verdes) y, por tanto, estaría de acuerdo con la distancia experimental observada, que correspondería a capas de octaedros de manganeso compartiendo aristas. Es decir, se introduciría un bloque tipo cloruro sódico, pero de composición MnO .

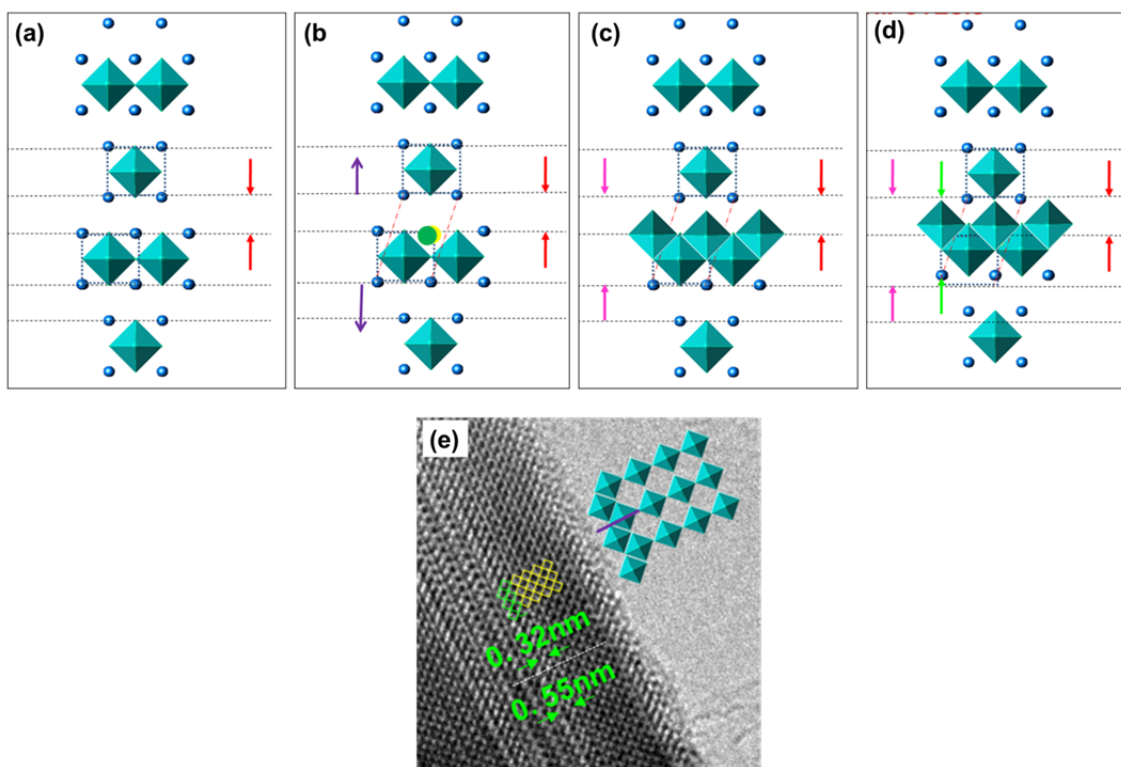


Figura IV.13.- a) Representación de la estructura A_2BO_4 . Se marca con flechas rojas el espaciado interplanar correspondiente a un bloque tipo cloruro sódico (0.26 nm); (b) representación esquemática correspondiente a la situación hipotética en la que un catión La se sustituye por Sr de mayor tamaño. Las flechas moradas representan la expansión hipotética que sufriría la celda unidad; (c) representación hipotética en la que un catión Mn sustituye al catión en la posición A, esta situación sería inestable y evolucionaría hacia la situación representada en (d) generando un ligero aumento (representado con flechas verdes) de la distancia interplanar original (representado con flechas rojas). (e) Detalle ampliado de la imagen HREM de la figura IV.12 a en la que se superpone el modelo propuesto en la figura IV. 13 d.

Esta distancia de 0.55 nm detectada en la imagen STEM es coherente con la distancia de 0.32 nm que observamos en TEM. Efectivamente, las distancias de 0.32 nm siempre aparecen al lado de un plano NaCl, de forma que la suma de 0.32 y 0.26 nm encaja con la distancia observada en la imagen STEM. La razón por la que no se detecta con claridad en TEM es porque el contraste no depende de la composición. De acuerdo con esta descripción hemos indicado el modelo sugerido en la imagen HRTEM de la figura IV. 12 e.

El siguiente paso es determinar la composición de estos planos. Sin embargo, para confirmar este modelo se necesita una sonda más pequeña e intensa que proporcione una mayor resolución para resolver las columnas atómicas en el interior de esta franja oscura, así como la posibilidad de adquirir espectros con mayor resolución espacial columna a columna atómica. Antes de ello, conviene analizar el origen de los cambios observados. Como resumen de los datos experimentales obtenidos hasta el momento, puede afirmarse que la introducción conjunta de vacantes aniónicas y catiónicas conduce a la formación de defectos extensos consistentes en el intercrecimiento desordenado de bloques perovskita y NaCl, estos últimos de composición La/Sr-O y, probablemente, Mn-O. Hasta ahora no parece claro el papel de las vacantes catiónicas que, por otra parte, están en una concentración muy pequeña (2%). En este sentido, ya se ha planteado el hecho de que al introducir vacantes catiónicas manteniendo la relación de estados de oxidación del Mn, varía la relación La/Sr desde 1 en el material sin vacantes a 1.26 en el compuesto con 2% de vacantes catiónicas. Una forma de determinar si esta diferente relación catiónica es la causante de los defectos observados es preparar y caracterizar una muestra en la que, sin introducir vacantes catiónicas, la relación catiónica La/Sr sea diferente.

Para comprobar esto último, y tal y como se explicó al principio del capítulo, se procedió a la preparación de una fase sin vacantes catiónicas pero con un relación de La/Sr distinta a 1, $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$. El compuesto obtenido muestra un diagrama de difracción de rayos X (Figura IV.14) con máximos anchos análogo a lo encontrado en la fase con vacantes catiónicas.

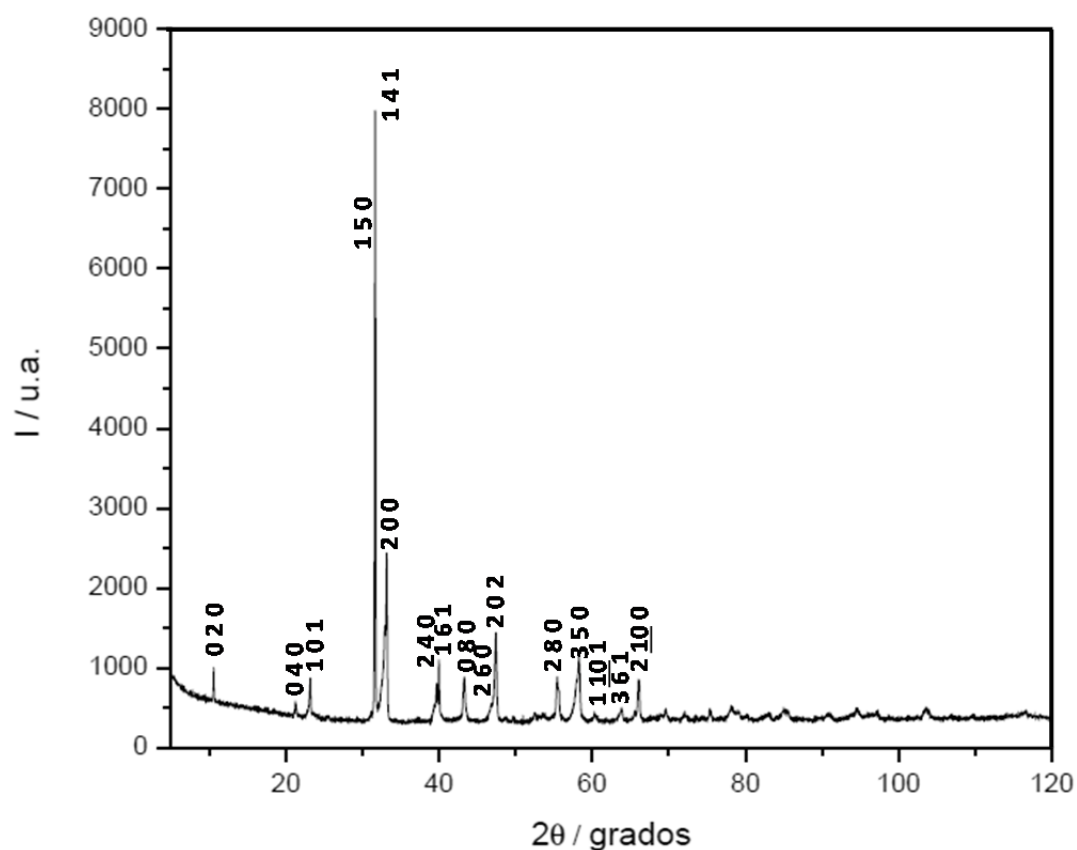


Figura IV.14.- Diagrama de difracción de rayos X de $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$.

En cuanto al estudio mediante SAED, en los diagramas de la figura IV.15 se aprecia de nuevo un alargamiento de los máximos de difracción a lo largo del eje b que indica la presencia de intercrecimientos desordenados que, efectivamente, se observan en la imagen HREM a lo largo del eje de zona $[100]_c$ (Figura IV.16).

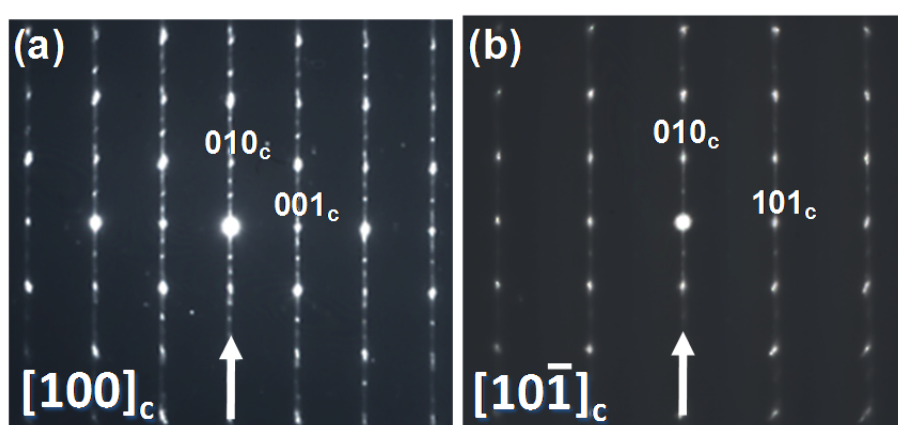


Figura IV.16.- Diagrama de difracción de electrones de $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ a largo de los ejes de zona (a) $[100]_c$ y (b) $[101]_c$. Se puede apreciar *streaking* difuso en la dirección $[010]$.

En efecto, en la imagen aparecen zonas con periodicidades características de la red perovskita, separadas entre sí por defectos extensos aislados, marcados con

flechas negras. También, se observan periodicidades de 1.26 nm típicas de una celda K_2NiF_4 (A_2BO_4). Se observa un buen acuerdo entre la imagen experimental y la calculada (insertada en la imagen) en la zona del defecto, partiendo de un modelo con La y Sr en la posición A y Mn en la posición B del sistema A_2BO_4 . Existen además distancias de 0.35 nm que no corresponden con periodicidades típicas de la perovskita ni del sistema A_2BO_4 . Estos resultados ponen de manifiesto que la aparición de los fenómenos de orden-desorden está relacionado con la diferente relación de los cationes La y Sr que ocupan la posición A en la muestra y no directamente con la presencia de vacantes catiónicas.

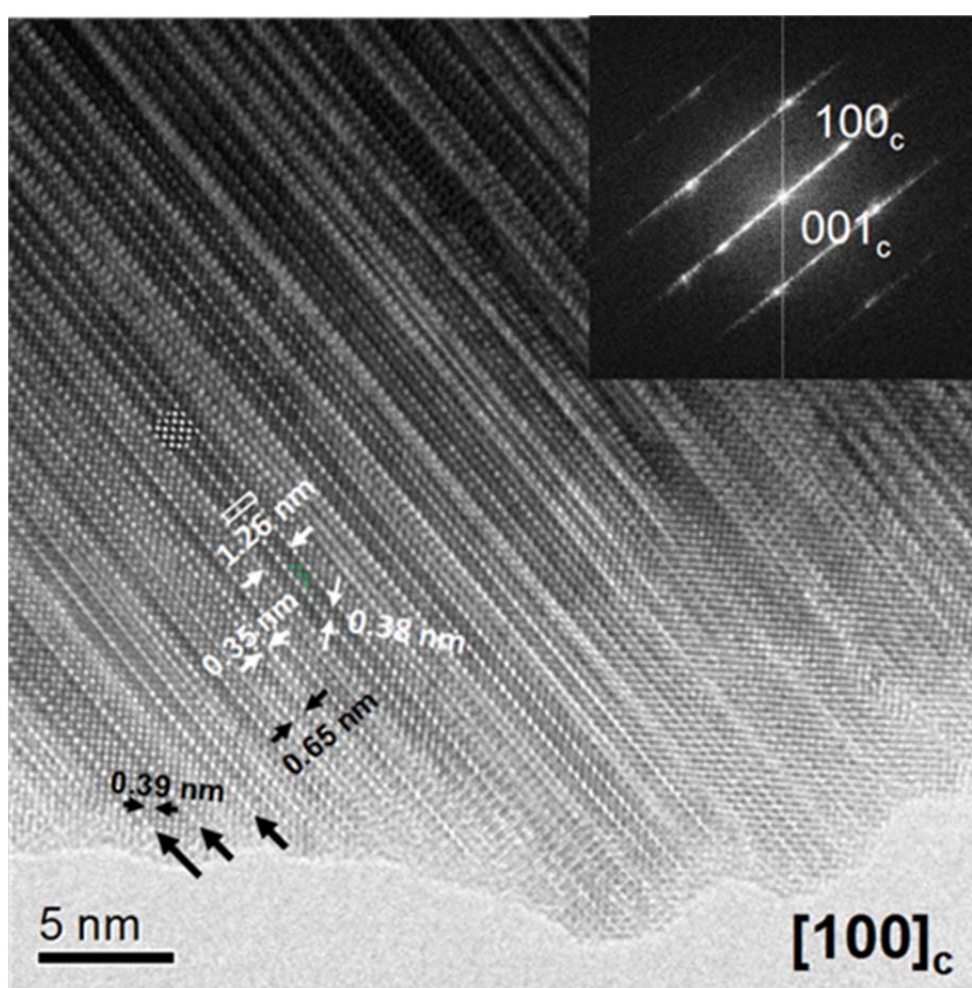


Figura IV.16.- (a) HRTEM a lo largo de la dirección $[100]$ de la muestra $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ (b)FFT correspondiente.

IV.3.4. Microscopia electrónica con resolución atómica

Una vez aclarado este aspecto retomamos la caracterización de los defectos. Para ello, se ha utilizado el microscopio ARM200cFEG con corrector de aberración en la lente condensadora (ver Anexo-I).

En la figura IV.17 se muestra una imagen HAADF característica del material $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ a lo largo del eje de zona $[100]_c$ en la que se pueden observar distintos contrastes, con una distribución que da lugar a distintas zonas:

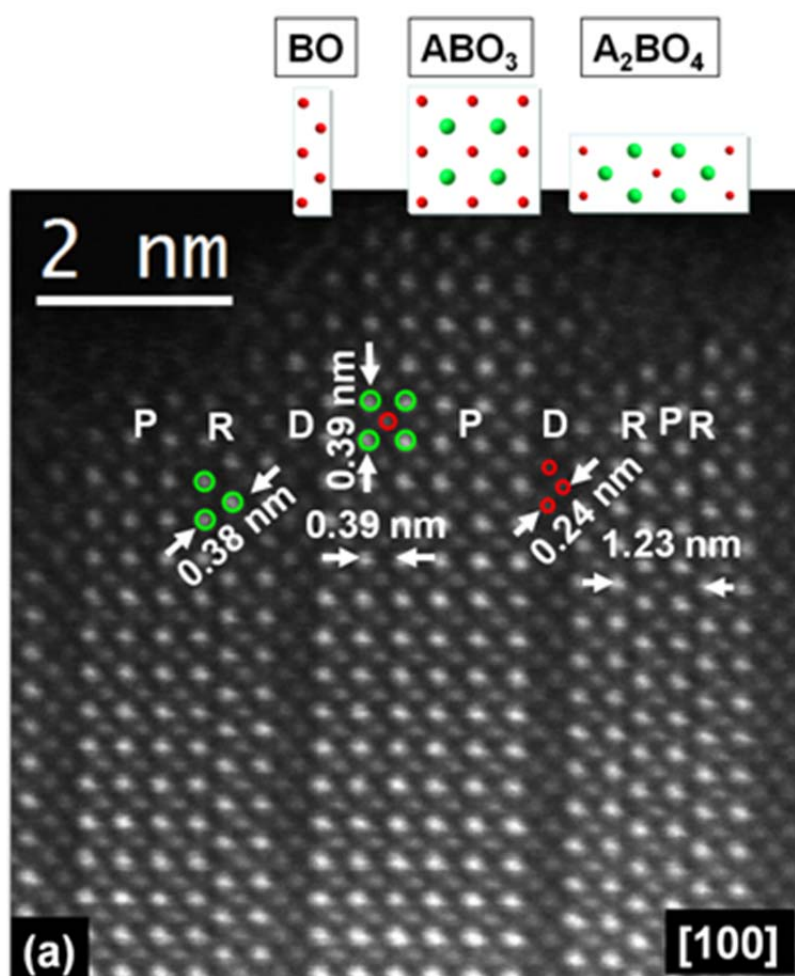


Figura IV.17.- Imagen HAADF del material $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ a lo largo del eje de zona $[100]_c$.

1) Zonas de distintos tamaños (denominadas **P**) con un aparente orden característico del tipo estructural perovskita, de acuerdo con las periodicidades 0.39×0.39 nm observadas en direcciones perpendiculares y que puede describirse a partir de una celda unidad de cuatro columnas de átomos brillantes en disposición cuadrada, que corresponderán a La/Sr distribuidos al azar, ya que son

los átomos con mayor Z y no hay diferencias significativas en el brillo de estas columnas, y una columna menos brillante en el centro correspondiente a Mn por su menor Z.

2) Por otro lado, existen otras zonas similares en las que se observa un desplazamiento de media celda unidad a lo largo de la dirección c, provocando la aparición de una capa en zigzag de los contrastes más brillantes (esta zona se denomina **R**), que corresponden a los cationes A y con una separación de 0.38 nm (en dirección diagonal). Esta disposición en zigzag se puede relacionar con la inserción de un bloque estructural tipo cloruro sódico. En el extremo derecho de la imagen, este desplazamiento se produce de forma recurrente, observándose una periodicidad de 1.23 nm, compuesta por el intercrecimiento ordenado de un bloque perovskita (P) y otro NaCl (R-P-R). Esta distancia, tal y como ocurría en el estudio de las imágenes obtenidas en el microscopio 300FEG, está de acuerdo con una celda unidad tipo K_2NiF_4 . En el lado izquierdo solo se observa una zona R intercrecida con P, que corresponde a media celda unidad K_2NiF_4 .

3) Por último, el área denominada **D** corresponde a planos aislados de columnas atómicas menos brillantes en disposición de zigzag adyacentes a las zonas P, pero cuya periodicidad de 0.24 nm es menor que el observado en las zonas R. La intensidad observada para este contraste es igual que el de las columnas de átomos en las posiciones B de la perovskita (zona P), lo que sugiere que este defecto está compuesto por un bloque tipo NaCl de composición Mn-O, donde los octaedros de manganeso compartirían las aristas.

A lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$ (fig IV.18) se obtiene una información equivalente al anterior eje de zona $[100]$, donde el tipo de periodicidades y contrastes observados son los esperados. El zigzag que se describía en las zonas R y D, no se puede ver aquí por la superposición de los cationes en esta proyección, como se describe en el modelo esquemático insertado del modelo para esta proyección.

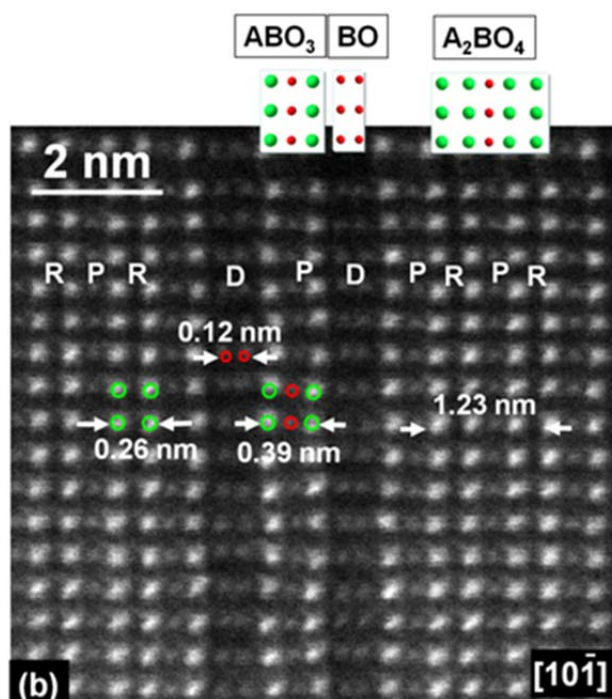


Figura IV. 18.- Imagen HAADF del material $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_c$.

Hasta el momento, se ha realizado una interpretación de la distribución catiónica de acuerdo con el contraste observado en las imágenes HAADF. Pero para confirmar este estudio es necesario llevar a cabo un análisis composicional con resolución atómica, por lo que el siguiente paso consistió en la adquisición de espectros EELS en modo espectro-imagen. Así la figura IV 18 muestra la imagen HAADF correspondiente al área seleccionada objeto de estudio a lo largo del eje de zona $[100]_c$. La imagen HAADF recogida simultáneamente con los espectros EELS se muestra en la figura IV.18 b mientras que el espectro suma se muestra en figura IV.18c. Puede observarse la presencia de los bordes O-K, Mn-L_{2,3}, La-M_{4,5} y Sr-M_{4,5}, a partir de los cuales se obtienen los mapas químicos representados en la figura IV.18 d-f. Para recoger los datos simultáneamente de las tres señales La, Sr y Mn, se utilizó una dispersión en energía de 1 eV. Estos mapas indican que el catión que se sitúa en la posición B de la perovskita, así como en la zona de defecto denominada D, es el Mn (figura IV.18d). Por otro lado, las columnas más brillantes tanto del área P, como del defecto R, corresponden a los cationes La y Sr, donde ambas señales se superponen, como se puede ver en el mapa con los colores verde (La) y amarillo (Sr) de las figuras IV.18.e y f, respectivamente. Esta superposición sugiere

que el La y el Sr estarían distribuidos al azar sobre la posición A de la perovskita, además de no estar presentes en la zona de defecto D.

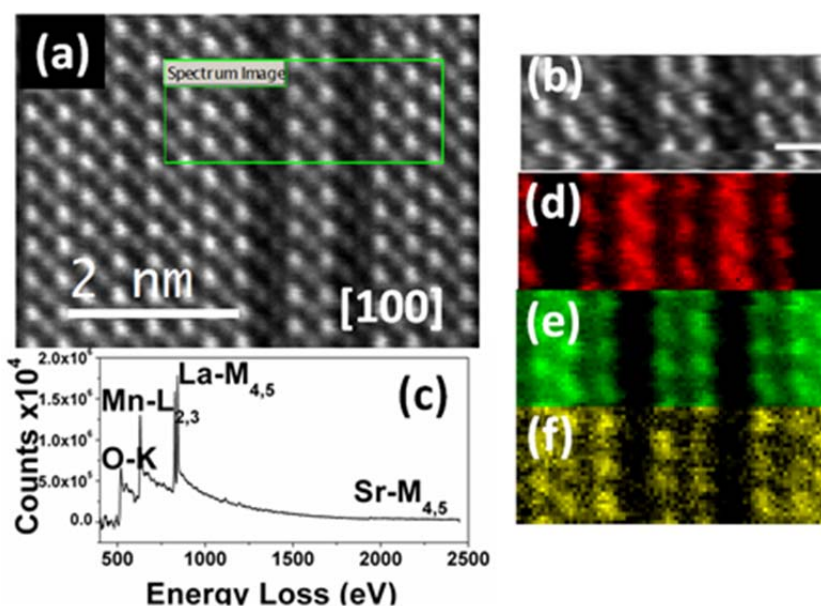


Figura IV.18.- (a) Imagen HAADF correspondiente a la fase $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ a lo largo de eje de zona $[100]_c$. Se marca el área objeto de estudio; (b) imagen HAADF adquirida simultáneamente con los espectros EELS; (c) espectro suma; (d) mapa químico correspondiente al borde $L_{2,3}$ del Mn; (e) mapa químico correspondiente al borde $M_{4,5}$ del La y (f) mapa químico correspondiente al borde $L_{2,3}$ del Sr.

En la figura (IV.19) se presenta un estudio equivalente, a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_c$. Así la figura IV.19 a es una imagen HAADF característica a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]_c$, en la que, de nuevo se ha realizado un estudio espectro-imagen en la zona rectangular marcada. Las figuras IV.19 b y c corresponden a la imagen HAADF simultánea y el espectro suma, respectivamente. Los mapas químicos se muestran en las figuras IV.19 d-e. En este caso una vez comprobado que el La y el Sr ocupan las mismas posiciones solo se han adquirido los bordes O-K, Mn- $L_{2,3}$ y La- $M_{4,5}$ utilizando una dispersión en energía menor (0.25 eV).

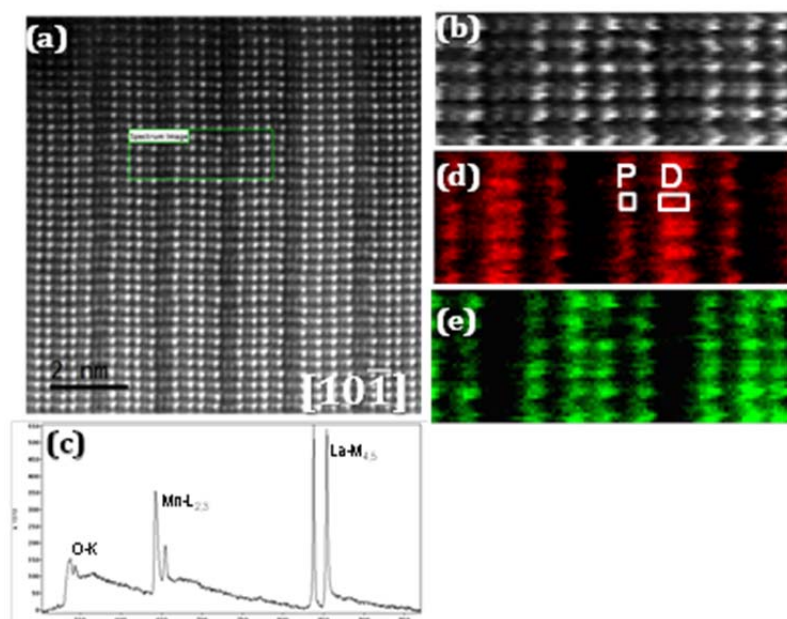


Figura IV.19.- (a) Imagen HAADF a lo largo del eje de zona $[10\bar{1}]$ correspondiente a la muestra $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$; (b) imagen HAADF adquirida simultáneamente; (c) espectro suma; (d) mapa químico correspondiente al borde $L_{2,3}$ del Mn; (e) mapa químico correspondiente al borde $M_{4,5}$ del La.

Una vez estudiada la composición elemental de las columnas atómicas se ha pasado a estudiar el estado de oxidación del Mn, habiéndose detectado diferencias en función de la posición que ocupa dicho catión. En la figura IV.20 a se vuelve a mostrar el mapa químico del Mn de la figura IV.19 d para indicar las zonas en las que se ha extraído el espectro: i) área perovskita y área D. Ambos bordes $L_{2,3}$ del Mn se representan en la figura IV.20b. Puede observarse la distinta disposición relativa de ambas señales lo que sugiere diferentes estados de oxidación. El hecho de que la señal del Mn en el defecto esté desplazada hacia la izquierda con respecto a la de la perovskita indica un estado de oxidación más bajo. Para realizar un análisis más completo se han comparado estas señales con las correspondientes a los patrones de Mn^{4+} , Mn^{3+} y Mn^{2+} (ver capítulo II, página 58). Así en la figura IV.20 c se compara la señal de la zona D con la señal del Mn^{2+} mientras que en la figura IV.20 d se representa la señal de la zona P con la de los patrones Mn^{4+} y Mn^{3+} . Estos datos indican que en la zona D, el estado de oxidación del Mn tiene una alta participación de Mn^{2+} mientras que en la zona P el estado de oxidación del Mn es intermedio entre Mn^{3+} y Mn^{4+} . Además, se ha calculado la relación de intensidades entre las líneas L_3 y L_2 para estimar el estado de oxidación en cada zona. En la tabla IV.2 se muestra la relación experimental obtenida para el borde $\text{Mn-}L_{2,3}$ en las

zonas, P y D, respectivamente junto con las correspondientes a los patrones de Mn^{4+} , Mn^{3+} y Mn^{2+} . El valor resultante para la zona P, 2.16, está de acuerdo con la presencia de Mn^{3+} y Mn^{4+} mientras que en la zona D la relación de intensidades es mayor, 4.12 y sugiere nuevamente la presencia de Mn^{2+} .

Tabla IV.2.- Relación de intensidades L_3/L_2 correspondientes a las dos zonas estudiadas, P y D, así como las de los patrones de Mn

Muestra	I (L_3/L_2)
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	1.8 (± 0.1)
LaMnO_3	2.44 (± 0.1)
CaMnO_2	5.5 (± 0.1)
$\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$	2.16 (± 0.1)
Zona P	
$\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$	4.12 (± 0.1)
Zona D	

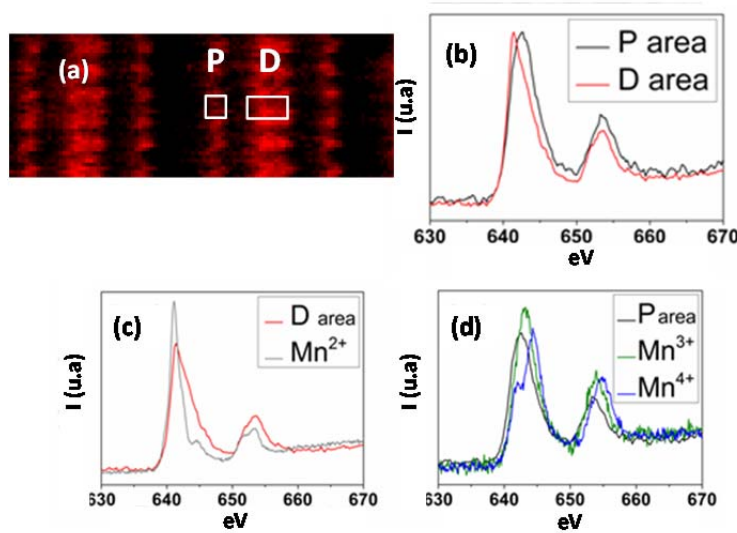


Figura IV.20.- (a) Mapa químico del Mn correspondiente al área analizada en la imagen de la figura IV.19.a; (b) bordes Mn-L_{2,3} correspondiente a las zonas: D y P; (c) representación conjunta de los bordes Mn-L_{2,3} correspondientes a la señal del Mn en el defecto y al patrón del Mn^{2+} ; (d) representación conjunta de los bordes Mn-L_{2,3} correspondientes a la señal del Mn en la perovskita y a los patrones de Mn^{3+} y Mn^{4+} .

Hasta este punto, el estudio mediante HAADF e EELS únicamente ha proporcionado información sobre la subred catiónica, pero no sobre los átomos de

oxígeno. La detección de átomos ligeros (ver capítulo II, página 43), ha sido tradicionalmente una cuestión complicada debido a su bajo poder de difracción. No obstante, estudios recientes^[23-25] ponen de manifiesto que el modo de imagen anular en campo brillante (ABF) en STEM es una técnica con la que se puede detectar la posición de los elementos ligeros. Aplicando esta técnica se detectan las posiciones oxígeno en $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$, como puede verse en la figura xy. En esta imagen, al contrario de lo que ocurre con las imágenes de HAADF, las columnas atómicas de los elementos más pesados (La/Sr) son las que aparecen más oscuras y definiendo un cuadrado en cuyo centro hay una columna también oscura, aunque de menor contraste, que corresponde al Mn. Puede observarse que entre las columnas anteriores aparecen otras nuevas que antes no eran visibles en las imágenes de HAADF y que corresponden a los átomos de oxígeno. De esta manera los oxígenos, marcados en azul en la imagen a lo largo de la dirección [100] en las zonas P y R, se pueden comparar con los modelos esquemáticos insertados en la imagen IV.21 donde se observa que las posiciones que deberían ocupar en ese eje de zona se ajustan a esos modelos con la imagen obtenida. En el área de defecto D, aunque de manera menos explícita y precisa, también se puede detectar la posición que ocupan los oxígenos, marcados en la imagen, pero demostrando la presencia de octaedros MnO_6 que comparten la arista en esta zona.

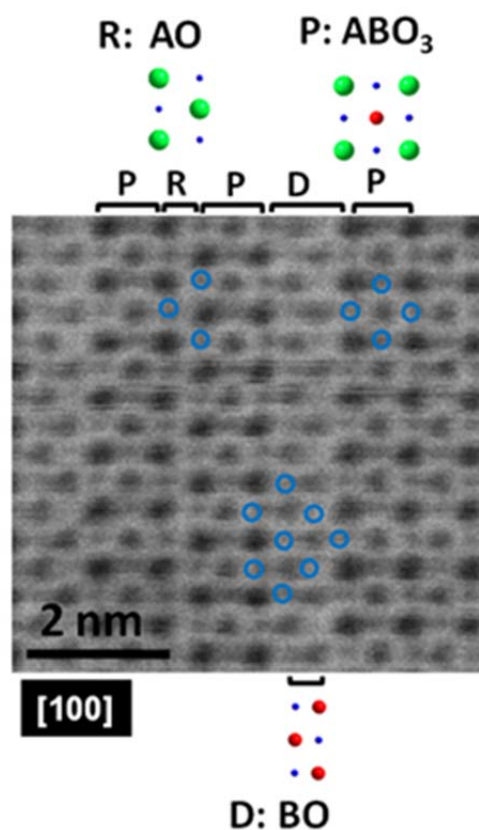


Figura IV.21.- Imagen ABF a lo largo de la dirección [100]. Los oxígenos se marcan en círculos azules. Se incluyen modelos estructurales básicos de las zonas R, P y D.

El hecho de que los átomos de oxígeno no se observen con la misma claridad que en las zonas P se puede discutir en base a dos aspectos. Por una parte, la distancia entre Mn y O es más pequeña en esta zona de defecto (D) donde los octaedros comparten aristas en vez de vértices (como en las zonas de estructura perovskita normal). Y por otra parte, la zona D puede estar muy distorsionada debido a la interfase entre la zona perovskita ABO₃ y el defecto extenso de un plano de NaCl (BO).

La imagen ABF a lo largo del $[10\bar{1}]$ (Figura IV.22a) muestra de nuevo las columnas atómicas de oxígeno de la perovskita en la zona P. Sin embargo, en las zonas de defectos extensos R (AO) y D (BO) no se pueden visualizar ya que coinciden en la misma columna tanto átomos pesados (La/Sr) como los iones oxígeno (ver el modelo esquemático insertado), con lo que se superponen impidiendo que la señal se distinga. Para terminar, se ha obtenido un mapa químico a partir de la señal del oxígeno (borde O-K)(fig. IV.22.b) en el que se confirma la presencia del oxígeno en la zona del defecto D, tanto en el interior como en el borde del defecto.

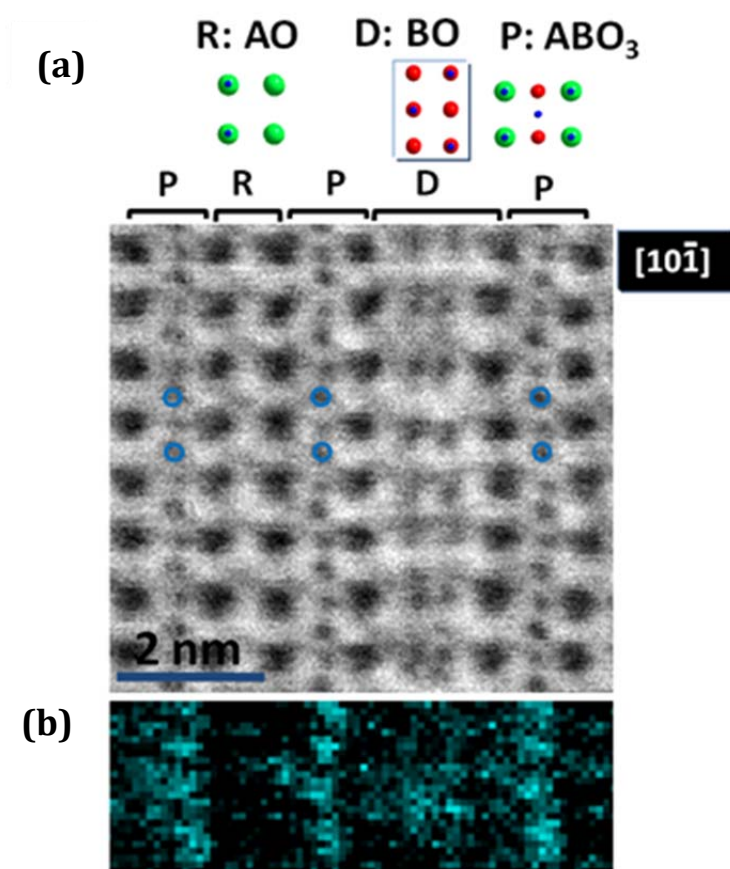


Figura IV.22.- (a) Imagen ABF de $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$ a lo largo de $[10\bar{1}]$; (b) mapa químico correspondiente a la señal O-K para esa misma área.

IV.4. Propiedades eléctricas y magnéticas

El comportamiento magnético y eléctrico de las manganitas con magnetorresistencia colosal, tal y como se ha explicado, tiende a sufrir notables modificaciones cuando se introducen vacantes catiónicas. Por ello conviene, en primer lugar, recordar el comportamiento de los sistemas de partida, es decir, los materiales que presentan la subred aniónica completa. La figura IV.23 muestra la variación del momento magnético frente al campo magnético aplicado de las tres muestras a) sin vacantes catiónicas b) con un 1% de vacantes catiónicas y c) con un 2% de vacantes catiónicas, respectivamente. En los tres casos se observa un comportamiento ferromagnético similar. Como el ferromagnetismo se explica a través de las interacciones $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ por doble canje a través de un oxígeno común, las gráficas sugieren que la proporción de ambos estados de oxidación debe mantenerse en las tres muestras, resultando en promedio " $\text{Mn}^{3.5+}$ ". Efectivamente, conviene recordar que la elección de las composiciones se hizo de forma que el estado de oxidación nominal no variase.

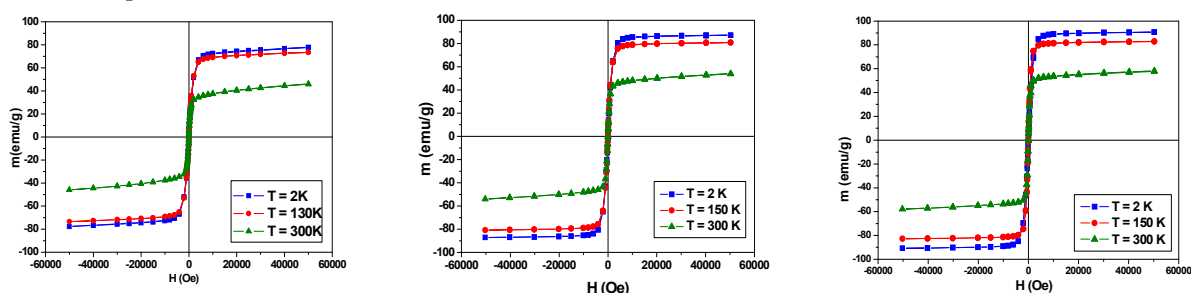


Figura IV.23.- Variación del momento magnético frente al campo aplicado en los tres materiales referidos sin vacantes de oxígeno.

Una vez que tiene lugar el proceso de reducción topotáctico de estas muestras hasta un contenido en oxígeno por fórmula unidad de 2.5, cabría esperar que el estado de oxidación, de las mismas, fuese, a priori, idéntico ($\text{Mn}^{2.5+}$). Efectivamente, esto es lo que sugieren los ciclos de histéresis. Las tres muestras presentan un comportamiento FM similar (figura IV.24) pero con una componente AFM que antes no tenían. Esto puede explicarse mediante la presencia de interacciones FM entre los Mn^{3+} y Mn^{4+} en el seno de una matriz AFM.

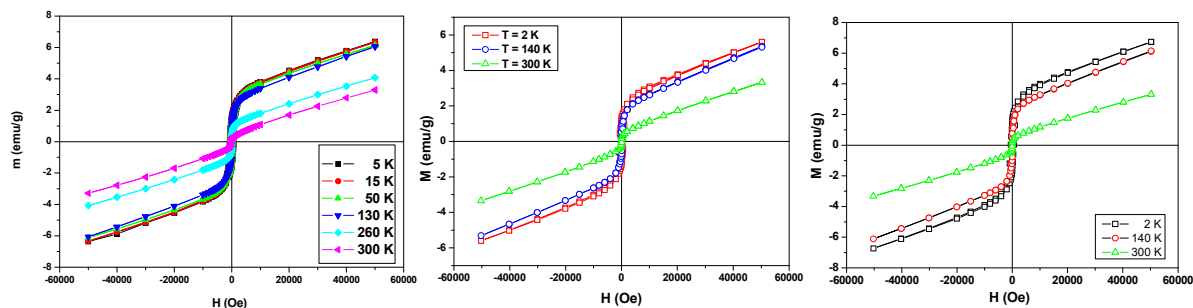


Figura IV.24.- Variación del momento magnético frente al campo aplicado en los tres materiales referidos con vacantes de oxígeno.

Sin embargo, este comportamiento no deja de resultar sorprendente porque no hay que olvidar que la situación estructural entre las muestras sin vacantes o con 1% de vacantes catiónicas y la muestra con un 2% de vacantes catiónicas es muy diferente. Efectivamente, mientras que en las dos primeras muestras la estructura es tipo brownmillerita, en el último caso, 2%, se ha puesto de manifiesto una estructura promedio tipo perovskita, en la que las vacantes aniónicas estarían distribuidas al azar, que coexiste con defectos extensos tipo cloruro sódico de dos tipos: (La/SrO) y (MnO), constituidas por octaedros de $[MnO_6]$ que comparten aristas.

En cuanto al comportamiento eléctrico, cabe destacar que las tres fases son aislantes y muestran magnetorresistencia, como se puede observar en la representación de la resistencia frente a la T en presencia de campo (figura IV.25). Sin embargo, a diferencia de las propiedades magnéticas, el comportamiento observado no es exactamente el mismo y las muestras con vacantes catiónicas son más resistivas que la muestra sin vacantes.

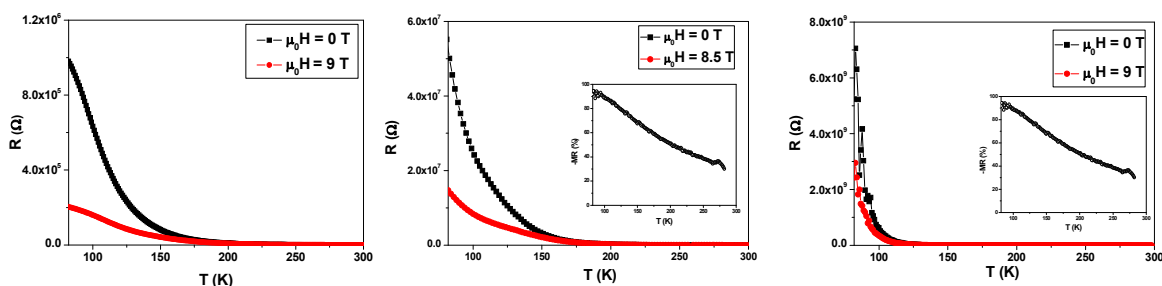


Figura IV.25.- Variación de la resistencia frente a la temperatura, sin aplicar un campo magnético (línea negra) y aplicando un campo (línea roja), para los tres materiales sintetizados.

En el caso de las fases tipo brownmillerita ($z=0$ y $z=1\%$), los dos efectos MRC y MRT, descritos en la introducción, podrían estar presentes: i) en las capas

octaédricas (en las que se produciría doble canje) y ii) a través de las capas de octaedros separadas por capas de tetraedros. Sin embargo, en el caso de la muestra con $z=2\%$, la distribución homogénea de capas de octaedros separadas por capas aislantes se pierde. En promedio, tenemos una fase perovskita en la que aparecen defectos extensos tipo cloruro sódico (La/SrO) y (MnO) distribuidos de forma aleatoria. Este hecho, hace pensar que la magnetorresistencia en esta muestra no se pueda producir a través del mecanismo de efecto túnel, porque se ha perdido la periodicidad de las capas aislantes, resultando más probable el mecanismo MRC vía clusters FM.

IV.5. Conclusiones

El conjunto de resultados obtenidos en el estudio estructural permite concluir que la introducción de vacantes catiónicas en óxidos de manganeso derivadas del tipo estructural brownmillerita de composición general $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_{2.5}$, se acomoda por medio de la formación de intercrecimientos desordenados de bloques tipo perovskita y tipo cloruro sódico, rompiendo el orden de la subred aniónica característica de la fase brownmillerita, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$. Los bloques tipo cloruro sódico que intercrecen en la matriz perovskita presentan dos composiciones diferentes: AO (A=La/Sr) y BO (B=Mn). El intercrecimiento ordenado, en algunas zonas, entre los bloques perovskita (ABO_3) y cloruro sódico (AO) da lugar a celdas unidad (A_2BO_4) que presentan el tipo estructural K_2NiF_4 , es decir, el primer término de la serie de Ruddlesden-Popper, $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$. Si a estas celdas A_2BO_4 se le suman bloques tipo cloruro sódico de composición BO, la composición resultante es $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$, en consonancia con la estequiometría preparada. Por último, el proceso de reducción está asociado a los bloques BO en los que los octaedros $[\text{MnO}_6]$ han pasado de compartir vértices, en la fase perovskita, a compartir aristas con la consiguiente disminución del contenido en oxígeno. Esta situación se produce tanto en fases con vacantes catiónicas en la subred A como cuando la relación La/Sr se desvía de la unidad.

El mecanismo que dirige este proceso de reducción no ha sido descrito previamente, aunque sí se ha estudiado la formación de planos cristalográficos CS, debidos a capas BO en pirámides de base cuadrada que comparten aristas, en la fase $\text{PbMnO}_{2.75}$.^[26] Así se han descrito estructuras complejas relacionadas con la perovskita para los sistemas $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ ^[27] y $(\text{Pb,Bi})_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{3+\delta}$.^[28] Estas forman la serie homóloga de estructura base perovskita $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$, en la cual la estructura perovskita se desplaza media celda en la dirección [101], dando lugar a planos CS definidos por pirámides de base cuadrada que comparten aristas, en los que una lámina de iones oxígeno se pierde, provocando ese desplazamiento y apilamiento de la estructura. En nuestro caso, además de la presencia de bloques AO (La/SrO), los poliedros en los bloques BO (MnO) comparten aristas. La red perovskita ABO_3 se desestabiliza, forzando la formación de los bloques BO, en vez de dar lugar al colapso de la estructura que en ningún caso se ha observado.

Desde el punto de vista del comportamiento magnetorresistente, se pone de manifiesto un mayor carácter resistivo al introducir vacantes catiónicas. Este hecho probablemente está relacionado con la presencia desordenada de los defectos tipo cloruro sódico. Por una parte, estos bloques, tanto de composición $(\text{La,Sr})\text{O}$ como MnO , rompen la distribución ordenada de capas de octaedros $[\text{MnO}_6]_{\text{O}}$, en las que se confinan las interacciones FM, y tetraedros $[\text{MnO}_4]_{\text{T}}$, de carácter aislante, de la fase $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$ entre las que plausiblemente se producían las interacciones de tipo túnel. Pero, además, hay que tener en cuenta que si bien en las capas octaédricas pueden seguir confinadas las interacciones $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$, no ocurre lo mismo en los bloques MnO en los que octaedros han pasado a compartir aristas dando lugar a que desaparezcan las interacciones por doble canje.

IV.6. Bibliografía

- [1] Y. Tokura, *Advances in Condensed Matter Science: Colossal Magnetoresistance Oxides*, Vol. 2, Gordon & Breach Science Publishers, London, 2000.
- [2] E. Dagoto, *Science* 309, 257 (2005).
- [3] R. Cortés-Gil, M. L. Ruiz-González, J. M. Alonso, M. Vallet-Regí, A. Hernando y J. M. González-Calbet, *Chem. Eur. J.* 13, 4246 (2007).
- [4] W. C. Hansen, L. T. Brownmiller y R. H. Bogue, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 396 (1928).
- [5] A. Arroyo, J. M. Alonso, R. Cortés-Gil, J. M. González-Calbet, A. Hernando, J. M. Rojo y M. Vallet-Regí, *J. Mag. Mag. Mat* 272, 1748 (2004).
- [6] J. M. Alonso, E. Herrero, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, J. L. Martínez, J. M. Rojo y A. Hernando, *Phys. Rev. B* 62, 11328 (2000).
- [7] J. M. Alonso, A. Arroyo, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, J. L. Martínez, J. M. Rojo y A. Hernando, *Phys. Rev. B* 64, 224422 (2001).
- [8] J. M. Alonso, A. Arroyo, J. M. González-Calbet, A. Hernando, J. M. Rojo y M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* 15, 2864 (2003).
- [9] J. M. D. Coey, M. Viret y L. Ranno, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3910 (1995).
- [10] A. P. Ramirez, *J. Phys. Condens. Matter* 9, 8171 (1997).
- [11] C. N. R. Rao, A. Arulraj, P. N. Santosh y A. K. Cheetham, *Chem. Mater.* 10, 2714 (1998).
- [12] R. Cortés-Gil, M. Hernando, M. L. Ruiz-González, E. Céspedes, C. Prieto, J. M. Alonso, M. Vallet-Regí, A. Hernando y J. M. González-Calbet, *Chem. Eur. J.* 14, 9038 (2008).
- [13] R. Cortés-Gil, M. L. Ruiz-González, J. M. Alonso, M. García-Hernández, A. Hernando M. Vallet-Regí, y J. M. González-Calbet, *Chem. Eur. J.* 17, 2715 (2011).
- [14] J. Garcia-Barriocanal, F. Y. Bruno, A. Rivera-Calzada, Z. Sefrioui, N. M. Nemes, M. Garcia-Hernandez, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro, M. Varela, S. J. Pennycook, C. Leon y J. Santamara, *Adv. Mater.* 22, 627 (2010).
- [15] C. Cantoni, J. Gazquez, F. Miletto Granozio, M. P. Oxley, M. Varela, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, C. Aruta, U. Scotti di Uccio, P. Perna y D. Maccariello, *Adv. Mater.* 24, 3952 (2012).
- [16] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, H. E. Okunishi, Y. Kondo, Y. Ikuhara, *Ultramicroscopy* 110, 903 (2010).

- [17] H. Yu, R. Ishikawa, Y.-G. So, N. Shibata, T. Kudo, H. Zhou, Y. Ikuhara, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 1 **(2013)**.
- [18] A. Reller, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, R. A. Beyerlein, K. R. Poeppelmeier *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1378 **(1982)**.
- [19] J. M. González-Calbet, E. Herrero E. Hernando, N. Rangavittal, J. M. Alonso, J. L. Martínez, M. Vallet-Regí, *J. Solid State Chem.* 148, 158 **(1999)**.
- [20] A. D. Wadsley, S. Andersson, en "Perspectives in Structural Chemistry" (J. D. Dunitz, J. A. Ibers, Eds.), Vol. 1, John Wiley and Sons, Inc., New York, **(1970)**.
- [21] M. Schmidt, M. Hofmann, S. J. Campbell, *J. Phys. Condens. Matter*, 15 8691 **(2003)**.
- [22] L. Suescun, B. Dabrowski, S. Remsen, J. Mais, *J. Solid State Chem.* 182, 187 **(2009)**.
- [23] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Y, App. Phys. Lett.* 95, 200895(1-3) **(2008)**.
- [24] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, H. E. Okunishi, Y. Kondo, Y. Ikuhara, *Ultramicroscopy* 110, 903 **(2010)**.
- [25] H. Yu, R. Ishikawa, Y.-G. So, N. Shibata, T. Kudo, H. Zhou, Y. Ikuhara, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 1 **(2013)**.
- [26] C. Bougerol, M. F. Gorius, I. E. Grey, *J. Solid State Chem.* 169, 131 **(2002)**.
- [27] A. M. Abakumov, J. Hadermann, M. Batuk, H. D'Hondt, O. A. Tyablikov, M. G. Rozova, K. V. Pokholok, D. S. Filimonov, D. V. Sheptyakov , A. A. Tsirlin, D. Niermann, J. Hemberger, G. Van Tendeloo, E. V. Antipov, *Inorg. Chem.* 49, 9508 **(2010)**.
- [28] A. M. Abakumov, D. Batuk, J. Hadermann, M. G. Rozova, D. V. Sheptyakov, A. A. Tsirlin, D. Niermann, F. Waschkowski, J. Hemberger, G. Van Tendeloo. E.V. Antipov, *Chem. Mater.* 23, 255 **(2011)**.

V. Nuevas fases Ruddlesden-Popper deficientes en oxígeno

V. 1. Introducción

En el ámbito de los materiales fuertemente correlacionados, además de los óxidos mixtos con estructura tipo Perovskita (P), en los últimos años se ha puesto de manifiesto un gran número de propiedades interesantes en materiales pertenecientes a la serie de Ruddlesden –Popper (RP) de fórmula general $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Esta serie, inicialmente estudiada en el sistema $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ^[1,2], puede describirse a partir del intercrecimiento ordenado de n bloques tipo perovskita (ABO_3) con una capa tipo NaCl (AO), tal y como se muestra en la figura V. 1.

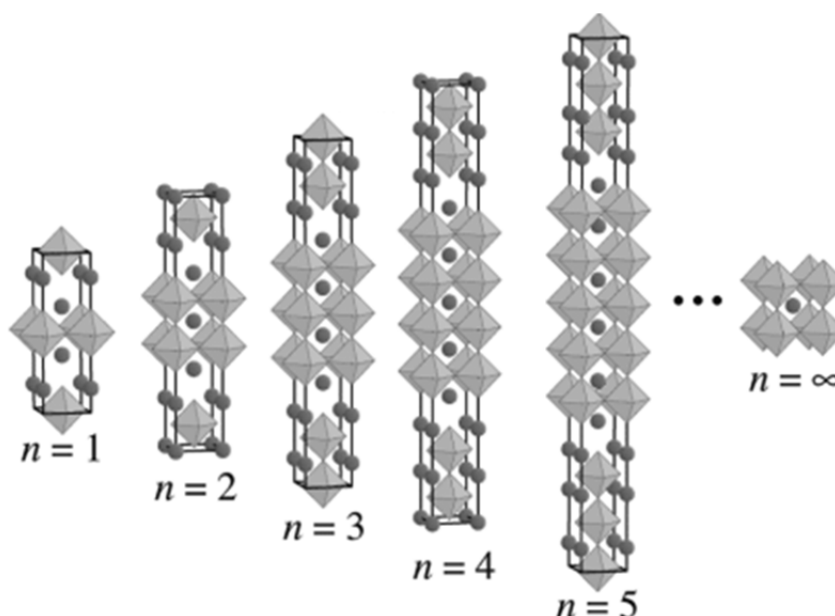


Figura V. 1.- Representación esquemática de los términos de la serie Ruddlesden-Popper.

En los bloques tipo P, los cationes A y B están rodeados por 12 y 6 átomos de oxígeno, respectivamente, mientras que en el bloque tipo NaCl, el catión está coordinado a 9 átomos de oxígeno. La serie homóloga RP ofrece un enorme abanico de posibilidades en el desarrollo de nuevos materiales como consecuencia de dos aspectos fundamentales: i) la flexibilidad composicional, ya que son muchos los cationes que pueden ocupar tanto las posiciones A como B, dando lugar a una gran variedad de comportamientos y ii) el control de una propiedad determinada variando el número de bloques P que intercrecen con uno tipo NaCl.

La naturaleza y el tamaño de los cationes A y B influyen en la estructura y el enlace de estos compuestos, dando lugar a un gran número de propiedades funcionales, [3] como las dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, superconductoras, magnéticas y catalíticas, que han ido evolucionando a lo largo de los años con el desarrollo de los métodos de síntesis y de caracterización. Es difícil establecer una clasificación sistemática basada en la relación composición-propiedades en estos sistemas ya que, además de las modificaciones composicionales que puedan introducirse a través de la sustitución de unos cationes por otros para un determinado término, n , hay que tener en cuenta que al aumentar éste, las propiedades también pueden cambiar. En este sentido, es importante destacar que la inserción de un bloque tipo NaCl en la estructura tipo P provoca que estos materiales se comporten, para algunas propiedades físicas, como si fueran bidimensionales pero embebidos en una matriz tridimensional. Este hecho se aprecia más cuanto menor sea el valor de n . A medida que n aumenta mayor es el carácter tridimensional. En este contexto, el estudio del sistema $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ha estado tradicionalmente relacionado con las propiedades dieléctricas del término $n=\infty$ (SrTiO_3), [4,5] si bien hay que destacar que, recientemente, ha experimentado un extraordinario auge debido a la posibilidad de modificar su comportamiento variando el número de capas tipo NaCl. [6,7] Efectivamente, es posible introducir una inestabilidad estructural ferroeléctrica a partir del movimiento cooperativo de los átomos de Ti hacia el entorno negativo de los oxígenos en los octaedros. Esta inestabilidad, se produce en el bloque SrTiO_3 sólo si la distancia entre las capas limitantes de SrO es lo suficientemente grande. [6]

Por otra parte, no podemos dejar de mencionar las fases de Cu derivadas del sistema superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [8] que ha dado lugar a uno de los sistemas de la serie de RP más estudiada, $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$, con objeto de optimizar el comportamiento superconductor. Además, también se ha puesto de manifiesto la existencia de superconductividad en el término $n=1$ de composición Sr_2RuO_4 en el que, a pesar de su similitud estructural, la temperatura crítica es muy baja (1.5 K). Sin embargo, ha sido objeto de numerosos estudios debido a que presenta un comportamiento superconductor no convencional característico de un “*spin-triplet p-wave superconductor*”. [9,10]

Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, hay que destacar los sistemas en los que el metal de transición es Mn, Co o Fe/Mo. En concreto, las fases RP de manganeso, $A_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$, han sido y son probablemente las que mayor interés han despertado como consecuencia de la observación de FM y magnetorresistencia gigante (MR) en el sistema $n=2$, $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$.^[11] Para $x=0.4$, se obtiene el mayor valor de MR comparado con otros términos de la serie, incluso el $n=\infty$, que correspondería a la fase tipo perovskita. Además, este compuesto es FM-M, por debajo de $T_c=126$ K y muestra una caída abrupta de la resistividad de más de dos órdenes de magnitud entorno a T_c . Este hecho podría estar relacionado con el comportamiento magnetorresistente colosal, MRC, dentro de las capas tipo perovskita, pero también con un mecanismo característico de magnetorresistencia túnel, MRT, entre las capas perovskita adyacentes separadas por bloques tipo NaCl.

El elevado número de fases estudiadas en los diferentes sistemas confirma la enorme versatilidad que ofrece la serie RP. Sin embargo, lo que no siempre resulta evidente es la posibilidad de controlar las propiedades para una determinada composición en función del número de capas tipo P que se repiten entre dos tipo NaCl. De hecho, a medida que aumenta n , resulta cada vez más difícil estabilizar los términos como fases puras, siendo muy frecuente la aparición de intercrecimientos desordenados de los diferentes miembros de la serie. En este sentido, hay que destacar que a pesar del avance espectacular que en los últimos años está teniendo el desarrollo de nuevos métodos químicos de síntesis, éstos se dirigen más a la estabilización de fases metaestables y tamaños de partícula pequeños a través del uso de condiciones suaves que no favorecen los procesos de orden a largo alcance. De este modo, es necesario recurrir al empleo de métodos físicos que permiten la estabilización artificial de términos altos ordenados de la serie de RP. En los últimos años, mediante las técnicas de epitaxia de haces moleculares (MBE) y de depósito por láser pulsado (PLD) ha sido posible controlar átomo a átomo la construcción/preparación de fases RP con alto valor de n .^[12-14] Así, por ejemplo, se han podido preparar los términos $n=4$ de la serie $Ca_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$,^[14] $n=3$ $La_2Sr_2Mn_3O_{10}$ ^[13] y entre $n=1-6$ en el sistema $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$.^[6]

De acuerdo con estas ideas, en este capítulo nos planteamos abordar el estudio de fases RP de manganeso, centrándonos en el término $n=2$, $\text{La}_{2-2x}\text{Ae}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}$), debido a su posible comportamiento magnetorresistente, que ha sido menos explorado, comparativamente, que en los óxidos de manganeso derivados del tipo estructural perovskita. Cabe destacar que el sistema con Sr ha recibido mayor atención que el de Ca, como consecuencia del comportamiento magnetorresistente de $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$.^[11] En el sistema con Sr, $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, la bibliografía ^[15,16] describe términos en el margen de composición $0.5 \leq x \leq 1$, mientras que el límite de solubilidad es algo menor para el Ca, $0.6 < x < 1$,^[17, 18] no habiéndose podido estabilizar como fase pura la composición $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.5$).^[19] Desde el punto de vista estructural, las fases con Sr presentan menor distorsión ortorrómbica que las de Ca, lo que puede explicarse, como en el caso de las perovskitas, por el mayor tamaño del catión Sr, que conduce a un ángulo Mn-O-Mn próximo a 180° , necesario para que se produzca el doble canje. Tanto en un sistema como en otro, los estudios de caracterización microestructural realizados ponen de manifiesto, en general, la presencia de intercrecimientos desordenados entre los bloques perovskita y NaCl. En esta línea, uno de los objetivos de este trabajo se dirige hacia la búsqueda de las condiciones termodinámicas adecuadas para estabilizar el término $n=2$, en ambos sistemas, libre de intercrecimientos fundamental para poder estudiar sus propiedades.

Por otra parte, y dado que la mayor parte de los estudios se han dirigido hacia el estudio de la influencia de las variaciones de composición en la subred catiónica, nos hemos propuesto abordar la introducción de vacantes oxígeno en la subred aniónica de forma análoga a estudios realizados en perovskitas de Mn.^[20-22] Si consideramos la estructura correspondiente al término $n=2$, $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ (figura V.2), podemos plantearnos dos mecanismos de eliminación de vacantes oxígeno: i) a través de las posiciones apicales de los oxígenos y ii) a través de las posiciones ecuatoriales.

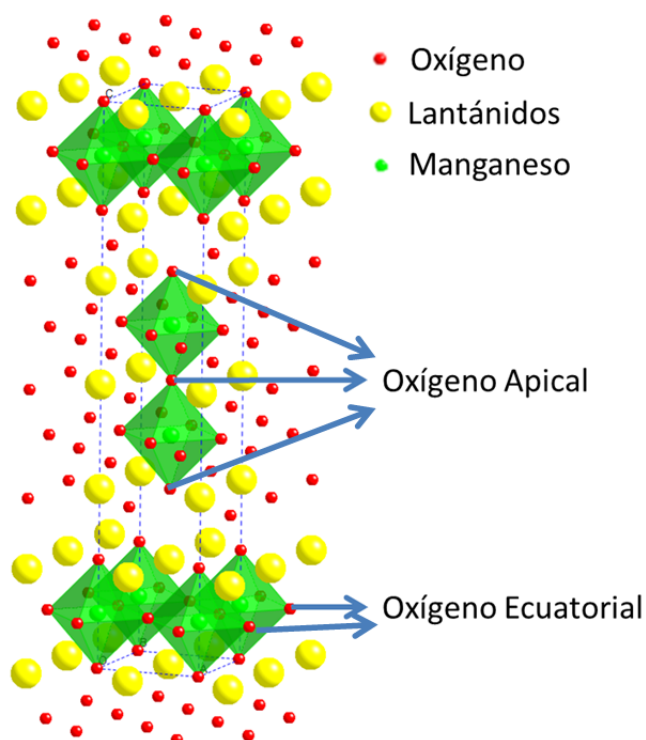


Figura V.2.- Representación esquemática de los posibles caminos de reducción en fases $A_2B_2O_{7-\delta}$.

Efectivamente, la bibliografía describe dos tipos de ordenamiento de vacantes aniónicas en fases del tipo R-P, $A_3B_2O_{7-\delta}$.^[23-24] En ellas, la deficiencia en oxígeno se acomoda bien en las posiciones apicales de los octaedros que conectan los planos BO_2 en el bloque tipo perovskita, o bien en el plano BO_2 a lo largo de las direcciones $[011]$ y $[0\bar{1}1]$.

El primer esquema de orden de vacantes indicado se ha puesto de manifiesto en el sistema $La_{1-x}A_xCuO_{6+\delta}$ ($A = Sr, Ca$)^[23-26] y en fases $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$.^[27, 28] En ambas series de compuestos, para $\delta = 0$ ^[23, 24, 25, 27] todas las posiciones apicales que conectan los planos BO_2 , en el bloque tipo P, permanecen vacías (ver figura V.3 a y b), dando lugar a una estructura constituida por pirámides de base cuadrada que comparten vértices (figura V.3 b). Aunque en ambos sistemas no es posible estabilizar una fase de contenido en oxígeno O_7 , ya que ello supondría para el cobre un estado de oxidación superior a V y para el Co un estado de oxidación IV, difícil de conseguir salvo si se utilizan condiciones muy oxidantes, si es posible aumentar el contenido en oxígeno ligeramente para el sistema de Cu^[26] y hasta $\delta = 0.60$ para el sistema de Co.^[28] También se ha descrito la sustitución del Cu por otros cationes, como el Ti, permitiendo aumentar el contenido en oxígeno hasta $\delta = 0.50$.^[29] En todos estos

casos, y con respecto a la fase con $\delta=0.0$, el oxígeno adicional ocupa, parcialmente, posiciones apicales que estaban vacías. La acomodación en estas posiciones no se produce de acuerdo con un esquema ordenado y son posibles, en función del contenido en oxígeno, distintos grados de ocupación y distribución conduciendo a situaciones desordenadas.

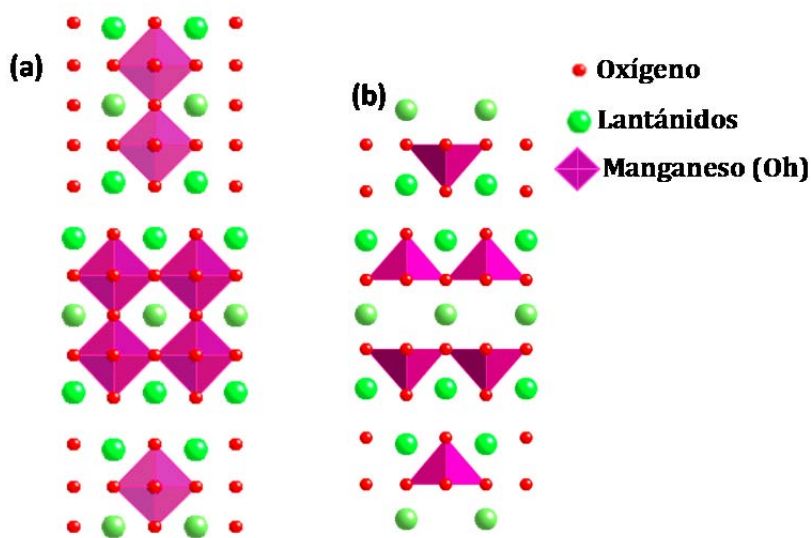


Figura V.3.-(a). Representación esquemática del término $n=2$ $A_3B_2O_7$; (b) representación esquemática del orden de vacantes en los sistemas $La_{1-x}A_xCuO_{6+\delta}$ ($A= Sr, Ca$) y $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ con $\delta=1$.

El segundo esquema de orden de vacantes indicado es característico del sistema RP de Mn. Inicialmente, se puso de manifiesto en el término $n=1$, de composición $Ca_2MnO_{3.5}$,^[30] en el que las vacantes oxígeno, con respecto a la fase A_2BO_4 , se ordenan en el plano MnO_2 (figura V.4.1 a), es decir, posiciones ecuatoriales, a lo largo de las direcciones $[011]$ y $[0\bar{1}0]$, de acuerdo con el esquema representado en la figura V.4.1 b. Esta distribución ordenada de vacantes es idéntica a la que se ha descrito en las fases relacionadas con el tipo estructural perovskita $SrMnO_{2.5}$.^[31] El orden indicado conduce a la formación de pirámides de base cuadrada $[MnO_5]$ que comparten vértices en planos perpendiculares al eje largo de la estructura.

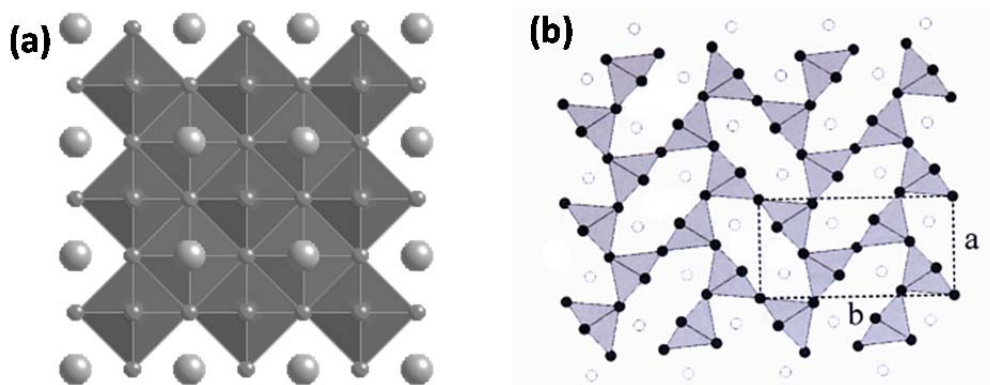


Figura V.4.1- (a) Plano MnO_2 con todas las posiciones oxígeno ocupadas; (b) representación esquemática de la acomodación de vacantes en la fase $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$.

Posteriormente, se puso de manifiesto una situación parecida en $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$. Para $\delta = 0.45$, $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_{6.66}$,^[32] las vacantes se localizan en el plano MnO_2 , dando lugar a la formación de pirámides $[\text{MnO}_5]$, como en el caso del término $n=1$, que esta vez no se distribuyen de manera ordenada. Una mayor disminución del contenido en oxígeno, conduce a la formación de la fase de composición $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$,^[33] $\delta=1$, en la que el estudio combinado de difracción de neutrones y microscopia electrónica indica, de nuevo, que las vacantes oxígeno se localizan en el plano MnO_2 dando lugar a la formación de una distribución ordenada de pirámides de base cuadrada $[\text{MnO}_5]$ (figura V.4.2 b), ligeramente diferente a la observada en $\text{CaMnO}_{2.5}$, pero equivalente a la que se observa en el término $n=1$, $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5+x}$.^[34]

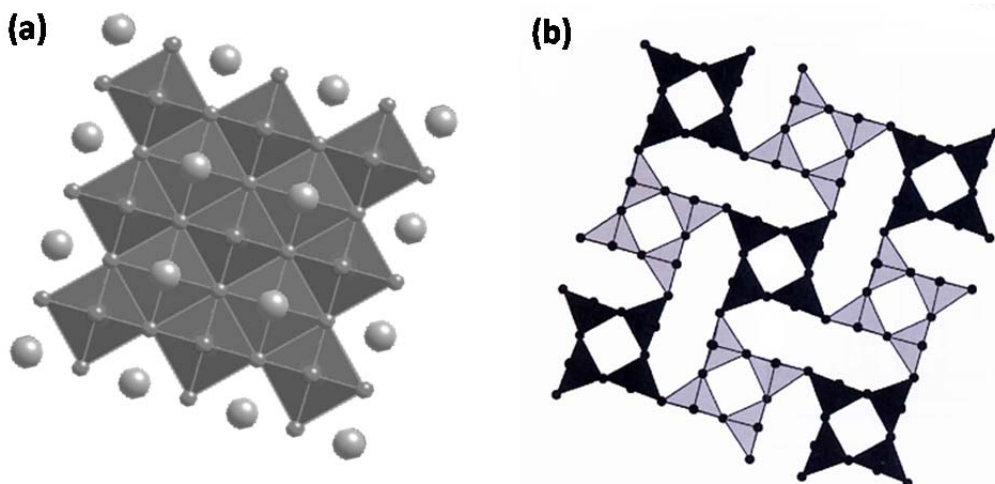


Figura V.4.2.- (a) Plano MnO_2 con todas las posiciones oxígeno ocupadas; (b) representación esquemática de la acomodación de vacantes en la fase $\text{Sr}_2\text{Mn}_3\text{O}_6$.

Los trabajos dirigidos a la acomodación de vacantes aniónicas en fases RP de Mn no son muy abundantes y, hasta donde conocemos, se limitan a óxidos ternarios A-Mn-O (A=Ca o Sr), salvo en el caso del sistema $\text{YSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 1.5$),^[36] preparado utilizando NaH como agente reductor. En este trabajo se propone, a diferencia de los sistemas anteriores, que las vacantes oxígeno se sitúan en las posiciones ecuatoriales de los planos MnO_2 . Sin embargo, cabe destacar que las muestras preparadas mostraban impurezas correspondientes a los óxidos SrMnO_3 , Y_2O_3 y MnO .

Para llevar a cabo un estudio sistemático hemos escogido una composición de cada sistema: $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $x=0.75$) y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $x=0.5$). En primer lugar, se han establecido las condiciones termodinámicas para poder estabilizar fases ordenadas a larga distancia, es decir, libres de intercrecimientos y, a partir de aquí, se ha llevado a cabo un proceso de reducción topotáctica estabilizándose en ambos casos muestras con contenido en oxígeno intermedio. Como en capítulos anteriores, se ha llevado a cabo una caracterización estructural, microestructural y composicional precisa utilizando técnicas de resolución atómica. Finalmente, se ha realizado un estudio del comportamiento eléctrico y magnético de estas fases que se ha discutido en base a la caracterización realizada.

V.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

V.2.1. Síntesis de los términos $n=2$ con la subred aniónica completa: $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$

La bibliografía pone de manifiesto que la síntesis de términos $n=2$ de composición $\text{Ln}_{2-2x}\text{AE}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ es difícil, y conduce, en ocasiones, a la formación de un producto bifásico.^[19,36] La síntesis de estas fases se lleva a cabo utilizando el método cerámico, si bien se ha visto que, en comparación con fases de Mn tipo perovskita, es extremadamente sensible a factores tales como la temperatura, el tiempo de recocido y el proceso de enfriamiento.^[15-19] Todos los trabajos indican que se requieren temperaturas superiores a 1000 °C, pero no hay un acuerdo generalizado en cuanto al límite de temperatura y otras condiciones como el proceso de enfriamiento. Así, por ejemplo, en $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, algunos autores sugieren que la temperatura óptima es de 1250°C, seguido de *quenching* a temperatura ambiente,^[17] mientras que otros autores ^[19] sugieren que, en el proceso de preparación de la muestra $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ por encima de 1400 °C, se produce su descomposición, mientras que a temperaturas por debajo de 1300 °C se forman, inicialmente, fases perovskita cuya transformación en la fase RP es muy lenta. En el primer caso,^[17] se obtienen muestras con intercrecimientos desordenados y en el segundo,^[19] una mezcla de fases.

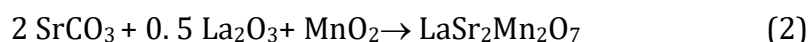
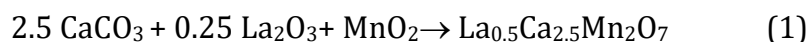
En el caso del sistema $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ con $x=0.5$ se han realizado ensayos a distintas temperaturas y tiempos de recocido, así como distintos procesos de enfriamiento. En este caso es necesario subir la temperatura hasta 1400 °C durante 4 días, con moliendas intermedias, seguido de un enfriamiento a 1100° C. En el intervalo $0.5 \leq x \leq 0.9$, se han preparado muestras ricas en Mn^{4+} trabajando a 1650° C durante 18 h seguido de *quenching* y recociendo los productos a 400 ° C.^[37]

Síntesis: método cerámico

En nuestro caso, se han llevado a cabo distintos intentos de síntesis utilizando las condiciones descritas en la bibliografía. En ningún caso se ha llegado, por estos procedimientos, a obtener las fases puras y/o libres de intercrecimientos. Tras probar distintas condiciones de síntesis, hemos puesto de manifiesto que para sintetizar ambos términos $n=2$ ($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$) se necesita alcanzar

1500°C y llevar a cabo un enfriamiento lento de 0.1 °/min desde esta temperatura a temperatura ambiente. A continuación se indican las condiciones detalladas.

En los dos casos se parte de las cantidades estequiométricas de los óxidos La₂O₃ y MnO₂ y de los carbonatos correspondientes, CaCO₃ y SrCO₃, de acuerdo con las reacciones:



Los óxidos de partida, La₂O₃ y MnO₂, se trataron previamente a 920 y 150° C, respectivamente, con objeto de descarbonatar y deshidratar durante 12 horas. Una vez pesadas las cantidades estequiométricas, la mezcla de reactivos se homogeneizó en un mortero de ágata. A continuación, se preparó una pastilla que se introdujo en un crisol de Pt, y se calentó en el horno directamente a 1400°C en 3 periodos de 48 h. Tras cada periodo de calentamiento, las muestras se enfrían lentamente con una pendiente de 0.1 °C/min hasta temperatura ambiente. Dicho enfriamiento ha resultado esencial para la obtención de fases puras y estructuralmente homogéneas, es decir, libres de intercrecimientos desordenados de distintos términos de las fases Ruddlesden-Popper, como se pondrá de manifiesto a lo largo de este trabajo.

En la figura V.5 y figura V.6 se muestran los diagramas de difracción de RX correspondientes a LaSr₂Mn₂O₇ y La_{0.5}Ca_{2.5}Mn₂O₇ que pueden asignarse de acuerdo con términos n=2 de simetría tetragonal y ortorrómbicos respectivamente, tal y como se discutirá más adelante.

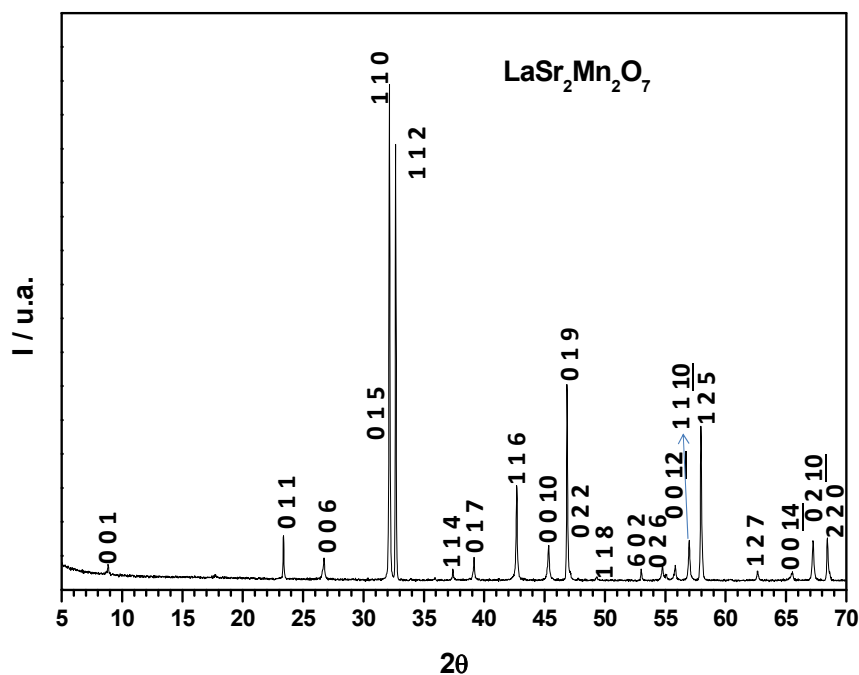


Figura V.5.- Diagramas de difracción de rayos X de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, indexado en base a una celda unidad típica del término $n=2$ de la serie RP, con grupo espacial $I4/mmm$ de simetría tetragonal.

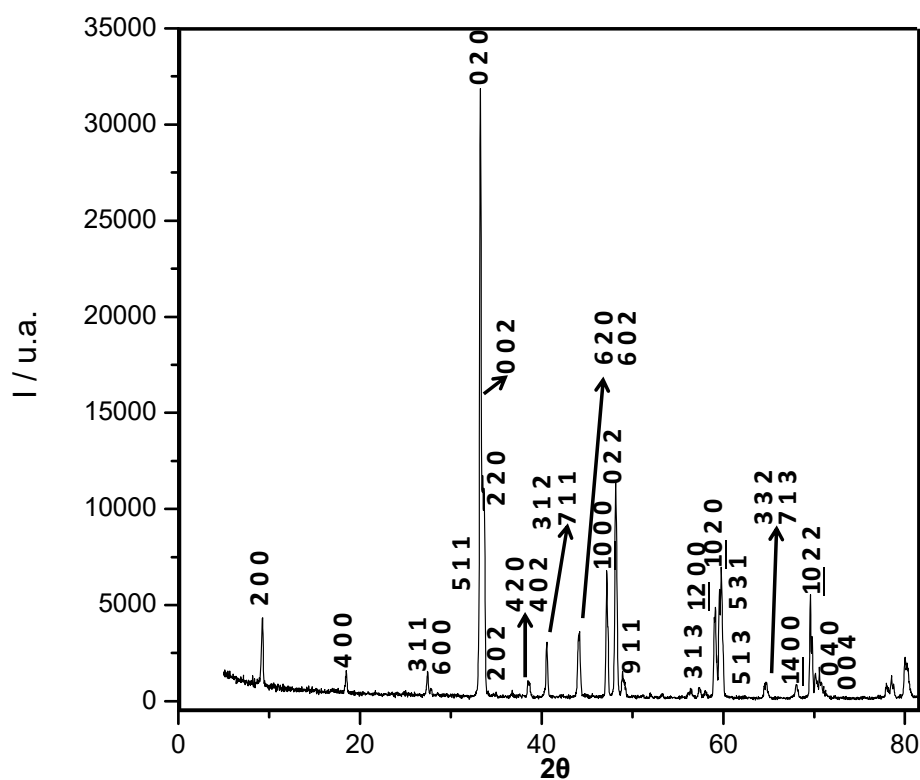


Figura V.6.- Diagrama de difracción de rayos X de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$, de acuerdo con una celda unidad típica del término $n=2$ de la serie RP, con grupo espacial $\text{Cmc}2_1$ y simetría ortorrómbica.

V.2.2. Análisis composicional

Una vez comprobado que los productos obtenidos eran monofásicos, se llevó a cabo el análisis composicional de las fases preparadas.

V.2.2.1. Determinación de la composición catiónica

Con objeto de confirmar la composición catiónica, se ha realizado un estudio en una microsonda (EPMA) acoplada a un microscopio JEOL JXA-89000M (ver anexo técnicas). Para cada muestra se han analizado 15 áreas distintas de varios μm obteniéndose una relación catiónica de acuerdo con la nominal dentro del error experimental (1-5%). En las tablas V.2.1 a y b se muestran los resultados de los análisis así como el valor promedio. En el caso de la muestra con Sr se obtiene la composición $\text{La}_{1.046}\text{Sr}_{1.902}\text{Mn}_{2.051}\text{O}_y$ y para el Ca, la fórmula unidad resultante es: $\text{La}_{0.558}\text{Ca}_{2.429}\text{Mn}_{2.012}\text{O}_y$.

Tabla V.2.1.a Composición catiónica correspondiente a la muestra de composición nominal $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ en % atómico

	Mn	La	Sr
1	16.9166	8.4987	14.4897
2	16.1050	8.1829	15.0942
3	16.8785	8.5448	15.1762
4	17.4517	8.7728	16.0711
5	16.8744	8.6717	15.8172
6	16.6924	8.4257	15.1271
7	16.5825	8.5571	15.8915
8	16.3035	8.4485	15.6929
9	16.7724	8.5616	16.1585
10	16.7944	8.7006	15.7358
Promedio	16.7371	8.5364	15.5254

Tabla V.2.1.b Composición catiónica correspondiente a la muestra de composición nominal $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_3\text{O}_7$ en % atómico

	Mn	La	Ca
1	18.0635	5.5184	20.7103
2	17.2767	4.7832	20.9053
3	17.1349	4.6230	20.8293
4	16.8604	4.5224	20.7663
5	17.2352	4.8294	20.8645
6	16.5289	4.5461	20.3499
7	17.2309	4.4141	20.8799
8	16.8836	4.8626	20.1439
9	16.8894	4.6645	20.5697
10	16.5532	4.6223	19.9914
Promedio	17.0657	4.7386	20.6010

Además, se ha realizado un estudio mediante EDS (ver capítulo II, página 53) en un microscopio electrónico de transmisión (JEOL JEM 2010) analizando un promedio de 20 cristales. Este análisis, de nuevo corrobora el buen acuerdo entre la composición experimental y nominal (Tabla V.2.1. c)

Tabla V.2.1.c Composición catiónica promedio obtenida por EDS para las dos muestras de partida

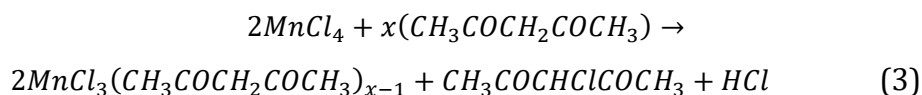
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$		
Mn	Sr	La
39,65	38,38	21,96
$\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{1.92}\text{Mn}_{1.98}$		
$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$		
Mn	Ca	La
38,50	49,46	12,05
$\text{La}_{0.57}\text{Ca}_{2.47}\text{Mn}_{1.93}$		

V.2.2.2. Determinación del contenido en oxígeno

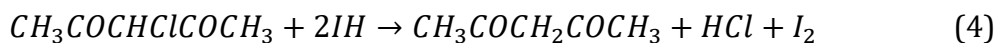
Sistema LaSr₂Mn₂O_y

El contenido en oxígeno de los sistemas con Sr es difícil de analizar de forma directa por análisis termogravimétrico. A diferencia de lo que sucede con los óxidos mixtos que contienen Ca, los de Sr no conducen a la formación de SrO tras su reducción, si no que pueden formar oxihidróxidos, así como carbonatarse, en contacto con el aire, e incluso atacar al cuarzo del crisol. Por estos motivos, no es posible identificar con precisión los productos de reducción del LaSr₂Mn₂O₇ mediante difracción de rayos X. De este modo, el contenido de oxígeno se determinó de forma indirecta. En primer lugar, se llevó a cabo un análisis iodométrico de acuerdo con el método descrito por W. S. Fyfe,^[39] a partir del cual se determinó el estado de oxidación del Mn. Para ello, se disuelve la muestra a analizar, LaSr₂Mn₂O₇, en HCl concentrado en presencia de acetilacetona. Si en la muestra hay iones Mn⁴⁺ y Mn³⁺, estos darán lugar a la formación de MnCl₄ y MnCl₃. El MnCl₄ formado clora la acetilacetona, no así el MnCl₃. Esta cloración es reversible siempre que el compuesto esté en presencia de KI acidulado, liberando I₂, que se puede valorar con H₂S₂O₃. La secuencia de reacciones se resume a continuación:

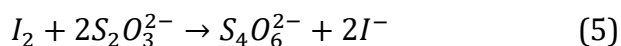
1. Cloración de la acetilacetona:



2. Adición de KI:



3. Valoración del I₂ liberado:



La presencia de yodo tras la reacción es símbolo inequívoco de la existencia de Mn⁴⁺ en la muestra. Para la cuantificación final del contenido de Mn⁴⁺ y Mn³⁺ de la muestra se utilizó la espectroscopía EELS, como se verá más adelante.

Una vez conocido el contenido de oxígeno en $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ se realizó un análisis termogravimétrico del mismo (ver Anexo-I). En la figura V.7 se muestra el termograma correspondiente a la reducción total del material. En él aparece, en primer lugar, una meseta que corresponde a un contenido de oxígeno $y = 6.5$, y a temperaturas más altas aparece un hombro a $y = 6.00$. Esto sugiere la posibilidad de estabilizar fases con menor contenido en oxígeno.

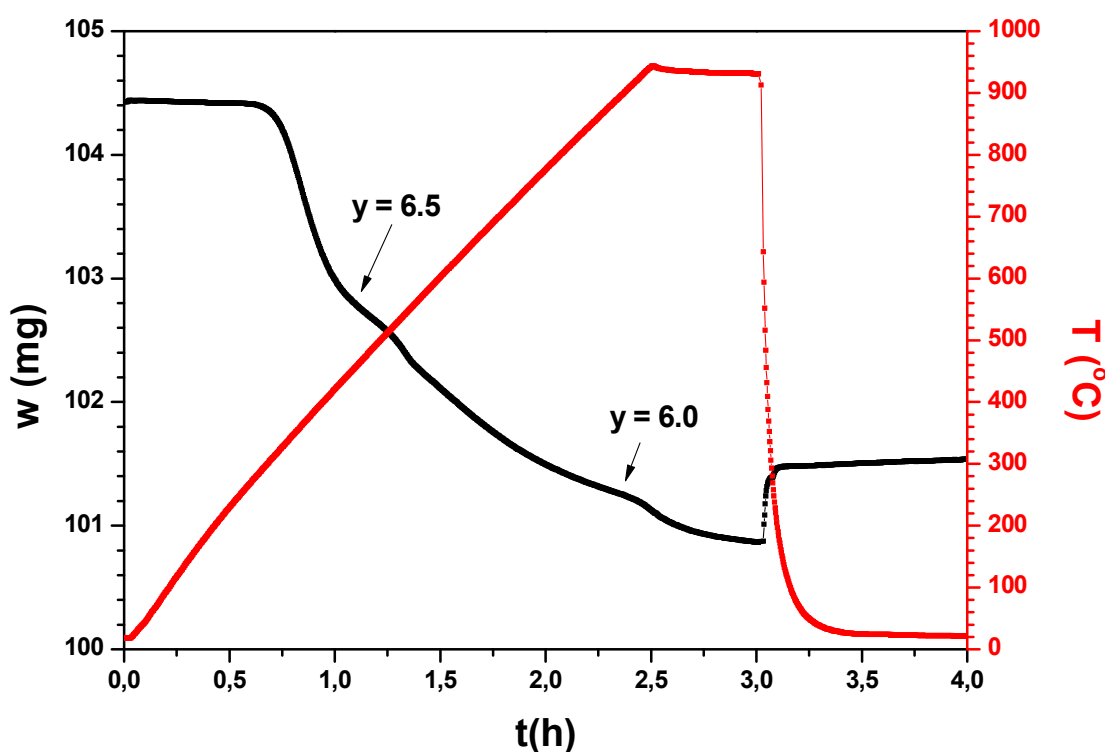


Figura V.7- Termograma correspondiente a la reducción total del $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_y$

El contenido de oxígeno del material de partida se determinó mediante análisis termogravimétrico en una termobalanza Cahn D200. El compuesto de partida se calentó en una atmósfera reductora (0.3 atm He /0.2 atm H_2) a $6^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 900°C , temperatura a la que ya no se observa pérdida de peso (ver figura V.8). Los productos de la reducción se analizaron mediante difracción de rayos X obteniéndose: La_2O_3 , CaO y MnO . Conocidos los pesos inicial y final, es posible calcular el contenido de oxígeno (y) del material de partida que corresponde a $y = 7.0$. De acuerdo con estos resultados, el proceso de reducción transcurre mediante la reacción:

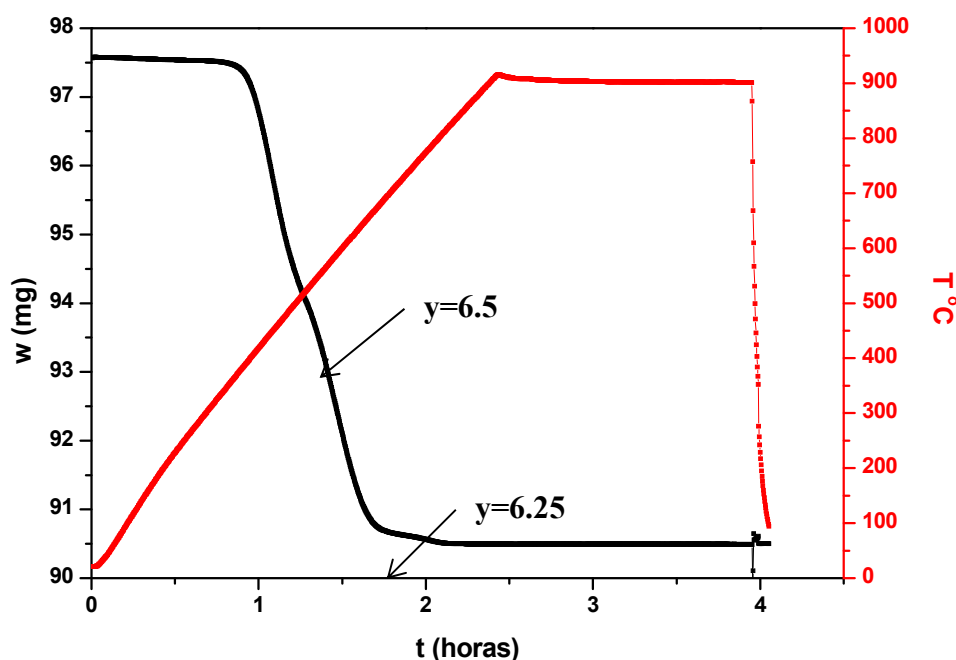
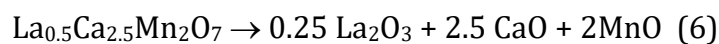


Figura V.8 Termograma correspondiente a la reducción total del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Conocido el contenido de oxígeno, la determinación del estado de oxidación promedio del Mn es inmediata siendo, en este caso, 3.5. Por otra parte, el termograma presenta a partir de $y \approx 6.25$ un cambio de pendiente que, como veremos más adelante, corresponde con la aparición de una nueva fase.

V.2.3. Síntesis de fases reducidas: $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$

Una vez confirmada la estabilización de fases puras $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$, se sintetizaron las fases reducidas en ambos sistemas. Como se ha indicado, las curvas de reducción total, en ambos sistemas, sugieren que es posible estabilizar fases de menor contenido en oxígeno debido a la aparición de mesetas para determinadas concentraciones de oxígeno, intermedias entre la fase de partida y la reducción total. Para ello, se llevó a cabo la reducción controlada, en cada sistema hasta los valores de oxígeno especificados, en una electrobalanza Cahn D-200.

Síntesis de fases reducidas en el sistema $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$

La curva de reducción total (figura V.8) correspondiente a la fase de partida muestra dos mesetas correspondiente a $\delta = 0.5$ y 1, respectivamente.

$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$

Para la estabilización del contenido en oxígeno de 6.5 intermedio, la muestra de partida $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ se trató en una atmósfera reductora, equivalente al proceso anterior, de H_2 (0.2 mbar) y He (0.3 mbar), y con un gradiente de temperatura de $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta 315°C . Este gradiente suave de temperatura favorece la estabilización de la fase, con el contenido deseado de oxígeno, de acuerdo con el *plateau* señalado en la figura V.2. La curva de reducción correspondiente se muestra en la figura V.9

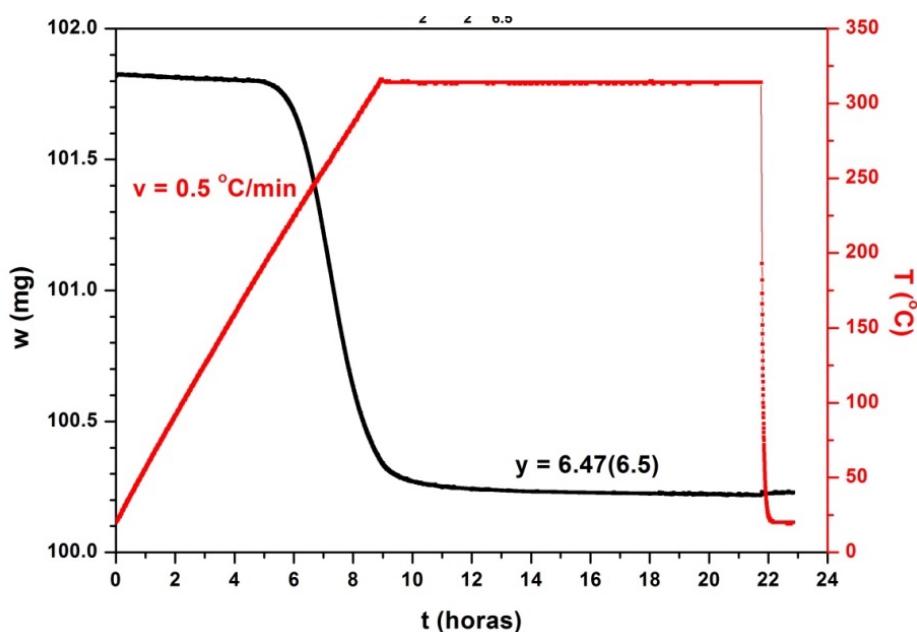


Figura V. 9.- Termograma correspondiente a la estabilización de la composición $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$

LaSr₂Mn₂O_{6.0}

Como en el caso anterior, la muestra de partida se trató en atmósfera reductora (H₂/He) calentando hasta 650 °C, utilizando distintos gradientes para favorecer la estabilidad de la muestra (ver figura V.10). Finalmente, una vez alcanzado el contenido en oxígeno deseado, el producto se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente para evitar que la muestra continúe reduciéndose. El tratamiento global fue de 7 días.

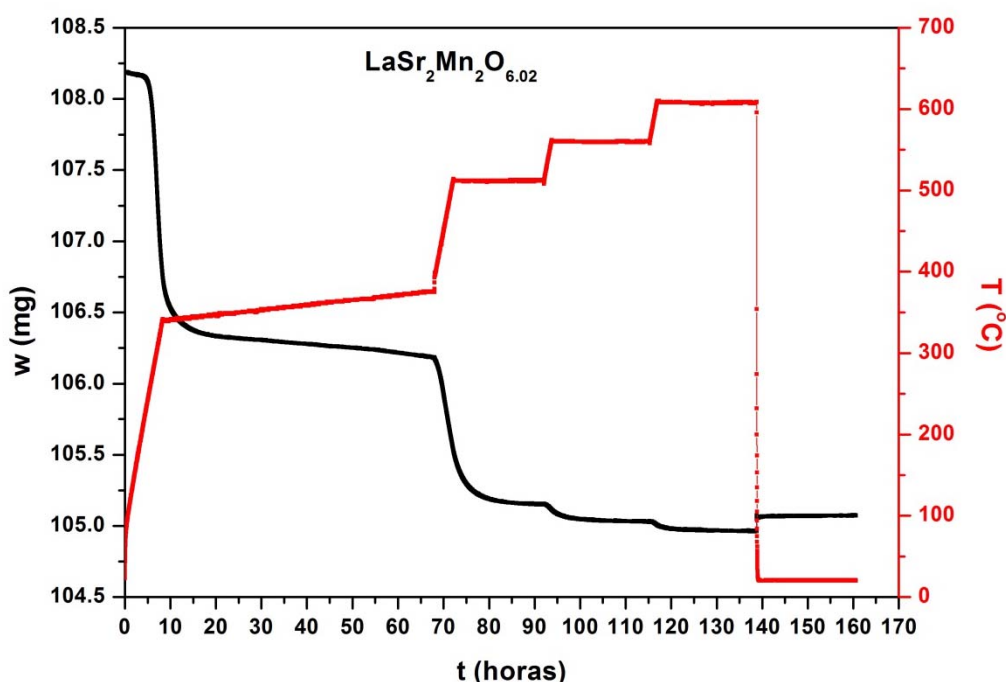


Figura V. 10.- Termograma correspondiente a la estabilización de la composición LaSr₂Mn₂O_{6.12}.

Para comprobar si las composiciones aisladas correspondían a productos monofásicos, se llevó a cabo una caracterización preliminar mediante DRX. Los diagramas de DRX correspondientes a las composiciones con y=6.5 e y=6.25 se muestran en la figura V.11. Además, para poder comparar con mayor claridad se ha incluido, de nuevo, el diagrama de la fase de partida LaSr₂Mn₂O₇.

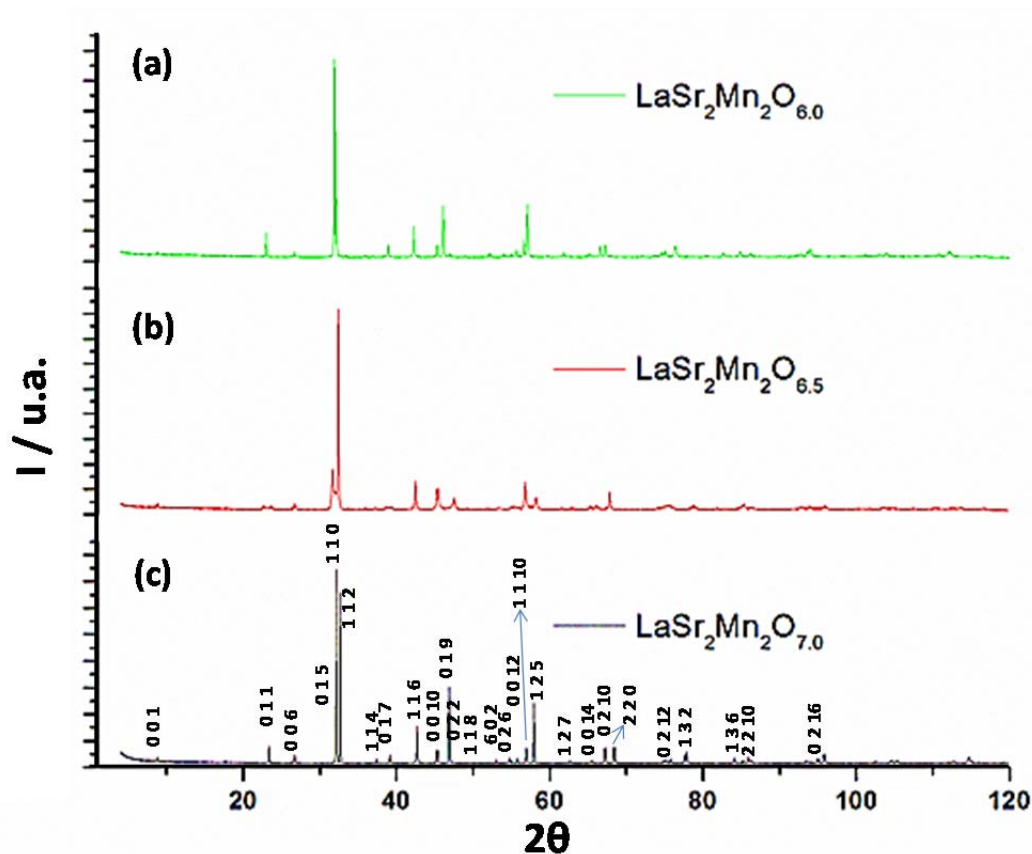


Fig. V.11.- Diagramas de difracción de rayos X de polvo de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ a) $\delta = 0.88$, b) $\delta = 0.5$ y c) $\delta = 0$.

Los diagramas correspondientes a las muestras $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\delta = 0$, y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$, $\delta = 1$ (figura V.11 a y c) son, a primera vista, similares (puede observarse que están presentes las mismas reflexiones si bien varía su intensidad). Para $\delta = 0.5$, la situación es algo diferente ya que se modifica tanto la anchura de los máximos de difracción como la relación de intensidades.

Es decir, al disminuir el contenido en oxígeno los máximos de difracción de la estructura inicial se mantienen de forma mayoritaria en las composiciones reducidas, pudiéndose asignar todos ellos a una celda unidad característica del término $n=2$ de la serie homóloga RP, por lo que estaríamos ante un proceso de reducción topotáctica. Sin embargo, también observamos pequeñas variaciones que, como veremos en la sección V.3 (estudio microestructural), estarán relacionadas con modificaciones estructurales.

Síntesis de fases reducidas en el sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_y$

La muestra de partida, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ se calentó en atmósfera reductora H_2 (200 mbar) y He (300 mbar), a una velocidad de $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $350\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada esta temperatura, la velocidad de calentamiento se redujo hasta $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ manteniendo el proceso de calentamiento hasta alcanzar el contenido en oxígeno deseado. Las temperaturas finales fueron 460 y $475\text{ }^\circ\text{C}$, para las composiciones $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$, respectivamente. Finalmente, las muestras se enfriaron, mediante *quenching*, hasta temperatura ambiente. Las curvas de reducción se muestran en la figura V.12 y V.13.

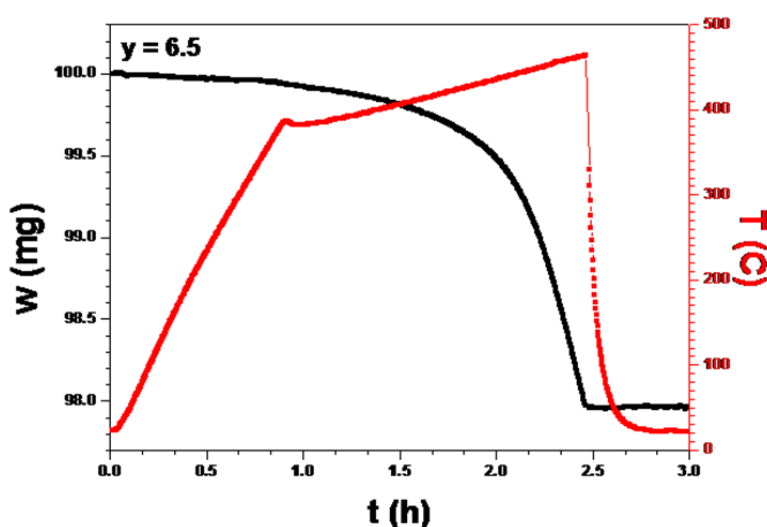


Figura V.12.- Termograma correspondiente a la estabilización de la composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{6.5}$.

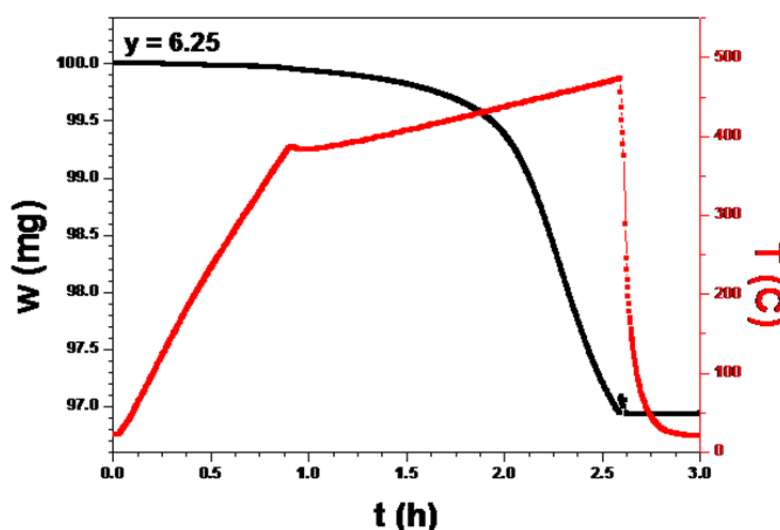


Figura V.13.- Termograma correspondiente a la estabilización de la composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{6.25}$.

Los diagramas de DRX correspondientes a las fases reducidas pueden asignarse, como la fase de partida, a una celda unidad básica típica del término $n=2$ de la serie RP con simetría ortorrómbica (Figura V.14). Sin embargo, de nuevo, hay cambios significativos en la intensidad y anchura de los máximos de difracción, incluso ligeros desplazamientos. Todo ello sugiere pequeños cambios estructurales que discutiremos en el siguiente capítulo.

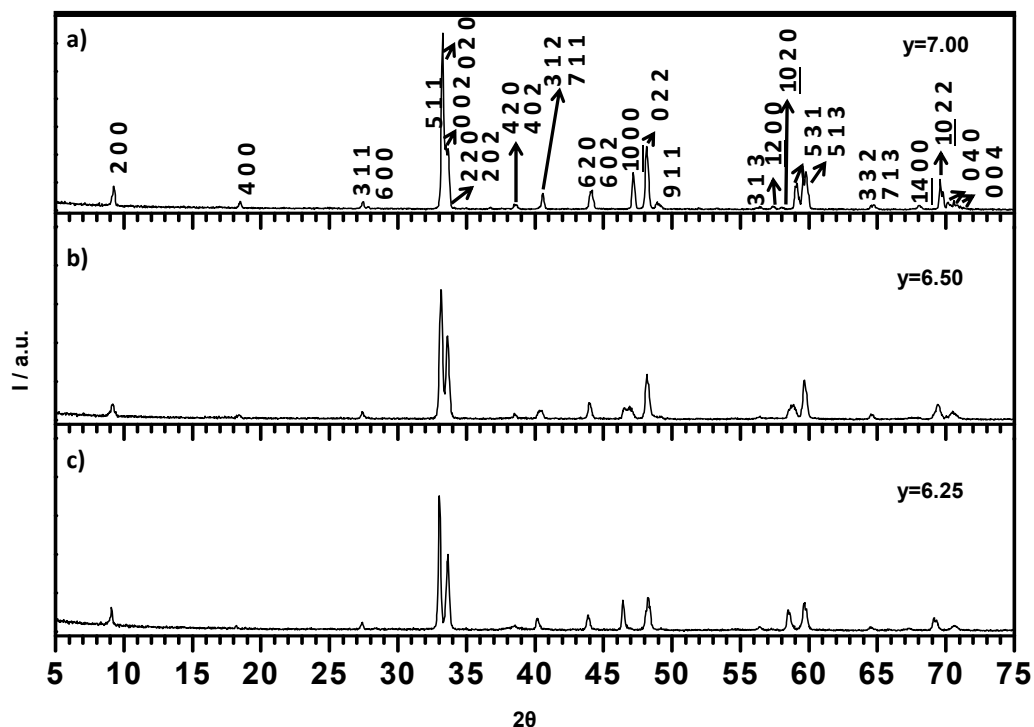


Figura V. 14.- Diagramas de difracción de RX de las fases (a) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_7$; (b) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{6.5}$ y (c) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{6.25}$.

V.3. Caracaterización estructural del sistema $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

V.3.1. Difracción de RX

$\text{La}_2\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

El diagrama de difracción de RX correspondiente a la muestra con la subred aniónica completa puede asignarse de acuerdo con una celda unidad de simetría tetragonal (S.G. $I4/mmm$), característica del término $n=2$ de la serie homóloga de RP,^[11] isoestructural con la fase $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$,^[1] de parámetros $a = 0.3875 \text{ nm}$ y $c = 2.0004 \text{ nm}$. El refinamiento estructural llevado a cabo por el método Rietveld se muestra en la figura V.15. De acuerdo con la bibliografía y con los datos de microscopia electrónica que presentamos más adelante, se ha considerado una distribución ordenada La/Sr. De esta forma, el La ocuparía las posiciones A del bloque tipo P y el Sr estaría en el bloque RS. Puede observarse un buen acuerdo entre los diagramas de difracción de RX experimental y calculado.

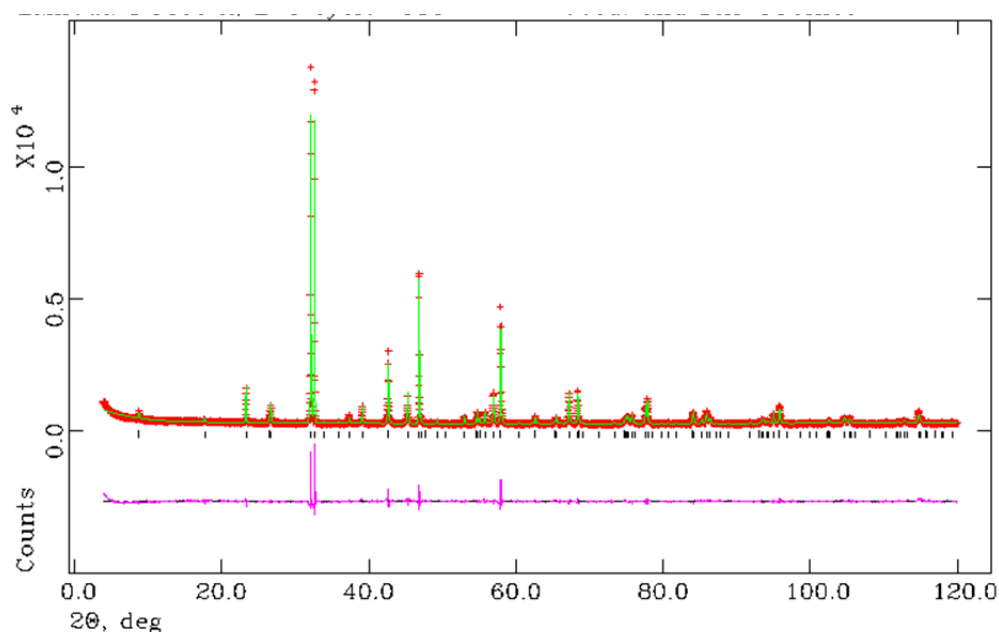


Figura V.15.- Diagrama de DRX y ajuste Rietveld correspondiente a la muestra de composición $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Esta situación es diferente a la que muestran Battle *et al*^[15] para una muestra de la misma composición que, sin embargo, está constituida por dos fases químicamente diferentes y con propiedades magnéticas distintas:

-una mayoritaria, 81%, de composición $\text{Sr}_{2.04}\text{La}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_7$ y AFM ($T_N \sim 211 \text{ K}$) y

-otra minoritaria, 19%, de composición $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{1.2}\text{Mn}^{4+0.8}\text{Mn}^{3+1.2}\text{O}_7$, que es FM ($T_C \sim 126 \text{ K}$) y a la que correspondería un momento magnético de $7.2 \mu_B$.

Cabe destacar que, en nuestro caso, además del buen acuerdo observado en el refinamiento Rietveld de los datos de difracción de RX, los datos de difracción de neutrones, composicionales y microestructurales, que se muestran a continuación, son coherentes con la existencia de una sola fase. Del mismo modo, el comportamiento magnético, como se verá más adelante, es consistente con la presencia de una sola fase.

El estudio mediante difracción de RX correspondiente a las muestras con menor contenido en oxígeno: $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$ sugiere un proceso de reducción topotáctico, como se indicó en la sección V.2, a la vista de la similitud de los diagramas de difracción de RX. En los tres casos se observa la reflexión (200), característica del intercrecimiento ordenado de dos bloques tipo P con un bloque tipo RS. Los diagramas de difracción de RX de las muestras $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$ muestran entre sí mayor similitud que si se comparan con la muestra de contenido en oxígeno intermedio $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$. En los diagramas correspondientes a $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$ se observan únicamente cambios en la intensidad de las reflexiones, mientras que en $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ estas diferencias son más acusadas y, además, se observan máximos de mayor anchura, lo que podría estar relacionado con la presencia de desorden.

Por lo tanto, los datos indican que la introducción de vacantes aniónicas no conduce a que el esqueleto estructural del término $n=2$ se desmorone, aunque si debe provocar ligeros cambios estructurales. En este punto, cabe recordar que, de acuerdo con la bibliografía, la introducción de vacantes aniónicas en fases tipo RP puede acomodarse a través de las posiciones apicales o ecuatoriales de los octaedros $[\text{MO}_6]$ (ver figuras V.3-4). Con objeto de llevar a cabo una caracterización estructural más completa y elucidar si alguna de estas dos situaciones descritas está presente en las fases $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ preparadas se ha llevado a cabo un estudio mediante difracción de neutrones.

V.3.2. Difracción de neutrones (DN)

Como en el caso del estudio mediante DRX, para el refinamiento estructural de los datos de neutrones, se ha tenido en cuenta como punto de partida la celda unidad $I4/mmm$ de fase $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, previamente descrita en la bibliografía.^[11] De nuevo, se ha considerado la distribución ordenada La/Sr anteriormente indicado.

En la figura V.16 se muestra el diagrama de difracción de neutrones junto con el ajuste Rietveld final. Los factores de acuerdo finales del son: $R_{wp}=0.0509$, $R_p=0.0395$ y $\chi^2 = 1.818$. Los parámetros estructurales finales resultantes del refinamiento se recogen en la tabla V.3.1. El buen acuerdo entre los datos experimentales y el perfil calculado, junto con los factores de acuerdo, confirma la estabilización de una fase pura de parámetros $a=b=0.38751(1)$ y $c=2.00049(12)$ nm. El modelo estructural final se ha representado en la figura V.17.

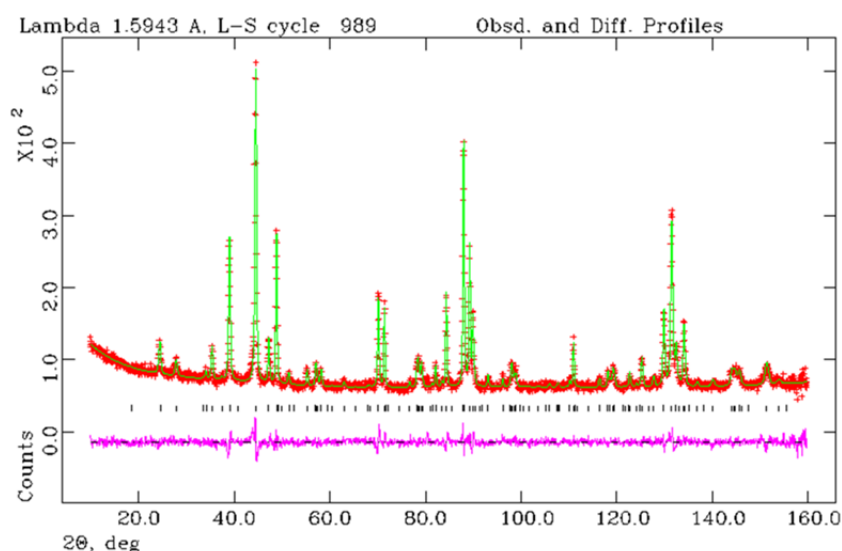
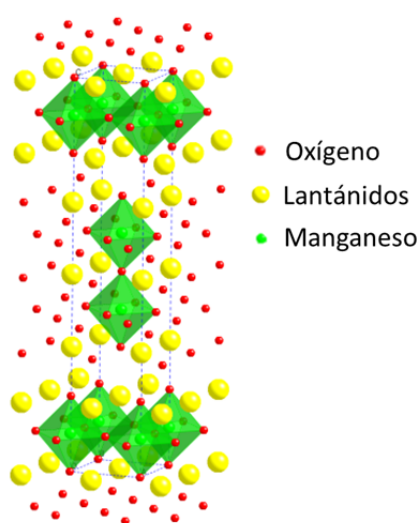


Figura V.16.- Diagrama de DN y perfil del ajuste Rietveld correspondientes a la muestra $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. La línea sólida en fucsia muestra la diferencia entre los datos experimentales y calculados. Las barras verticales indican las reflexiones permitidas para el grupo espacial $I4/mmm$.

Tabla V.3.1 Posiciones atómicas refinadas por DN en $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

Elemento	x	y	z	Ocupación	U_{iso}	Multiplicidad
La1	0	0	0.5	1	0.01298	2
Sr2	0	0	0.31742	1.09941	0.00628	4
Mn3	0	0	0.09479	0.95315	0.00018	4
O4	0	0.5	0.09495	1.01512	0.00925	8
O5	0	0	0.19435	0.97154	0.00886	4
O6	0	0	0	1.05573	0.01179	2

**Figura V.17.-** Modelo estructural resultante del estudio de DN para la fase de composición $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Para llevar a cabo el estudio de los diagramas de DN de las fases reducidas se consideraron inicialmente las dos posibilidades contempladas en la bibliografía: i) eliminación de posiciones oxígeno ecuatoriales a lo largo de las direcciones $[011]$ y $[0\bar{1}1]$ en el plano base (ver figura V.4) y ii) eliminación de posiciones oxígeno apicales que conectan los planos MnO_2 del bloque tipo perovskita (ver figura V.3 Introducción), es decir, a lo largo de la dirección $[100]$. Teniendo en cuenta que en las fases $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$, el mecanismo de acomodación de vacantes ocurre, de forma preferente, a través de las posiciones ecuatoriales, inicialmente nos planteamos estos modelos.^[33-35] Cabe destacar que esta opción no condujo a acuerdos razonables en el refinamiento de los datos, por lo que nos planteamos el segundo modelo, es decir, la acomodación de vacantes aniónicas en posiciones apicales^[24-30] característica del sistema $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$. De hecho, la sustitución parcial de Co por Mn y posterior reducción de las fases conduce a la estabilización de la fase RP

tetragonal, con las posiciones apicales de los octaedros sin ocupar, generando pirámides de base cuadrada aunque manteniendo la simetría $I4/mmm$.^[40]

Como ocurre con los diagramas de difracción de RX, los diagramas de DN correspondientes a $LaSr_2Mn_2O_7$ y $LaSr_2Mn_2O_{6.15}$ muestran mayor similitud entre sí que con la fase intermedia. De hecho, esta situación recuerda a la descrita en la bibliografía para $Sr_3Co_2O_7$ ^[28] y $Sr_3Co_2O_{6.0}$,^[29] ambas de simetría tetragonal y con orden de vacantes oxígeno en posiciones apicales en la fase $O_{6.0}$. De este modo, el estudio mediante DN de la muestra más reducida, $LaSr_2Mn_2O_{6.12}$, se ha realizado partiendo del modelo descrito para $Sr_3Co_2O_{6.0}$.^[29] Es decir, se ha considerado la eliminación de las posiciones oxígeno apicales que unen los octaedros en el bloque tipo P. Además, la información conocida hasta el momento sugiere un proceso topotáctico y, como comprobaremos más adelante en la caracterización mediante HAADF e EELS, se ha mantenido el La en las posiciones cubooctaédricas de los bloques tipo P y el Sr en los bloques tipo NaCl como en la fase de partida. Por otra parte, es importante tener en cuenta que el contenido en oxígeno de la fase es 6.15, es decir, ligeramente superior a 6 y que, por lo tanto, aun cuando se produjera una eliminación ordenada de las vacantes oxígeno en las posiciones indicadas, éstas no estarían completamente vacías.

El ajuste final se muestra en la figura V.18, en la que puede observarse un buen acuerdo entre los datos experimentales y el perfil calculado, confirmándose la estabilización de una fase de parámetros $a=b=2.00245(12)$ y $c=2.00472(8)$. Los factores de acuerdo obtenidos son: $R_{wp}=0.0359$, $R_p=0.0290$ y $\chi^2=1.487$. Los parámetros estructurales se muestran en la tabla V.3.2. En la figura V.10 se muestra el modelo estructural resultante en el que se han marcado las posiciones de los átomos de oxígeno de la tabla V.3.2. Dicho modelo es, a primera vista, idéntico al de la fase de partida. Sin embargo, no hay que olvidar que el contenido en oxígeno de la fase es 6.15, por tanto, superior al que correspondería a una fase en la que solo hubiera pirámides de base cuadrada, $LaSr_2Mn_2O_6$. Por este motivo, todos los poliedros que aparecen en el modelo son octaedros pero, si nos fijamos en la tabla V.3.2, se observa que las posiciones O apicales, que unen los octaedros de los bloques tipo P, tienen una ocupación parcial de 0.249, es decir, baja. Si considerásemos que estas posiciones no estuvieran ocupadas, ocupación 0, el

modelo resultante sería el que se muestra en la figura V. 19 b, en el que la posición O (6) se ha eliminado completamente, dando lugar a la formación de pirámides de base cuadrada.

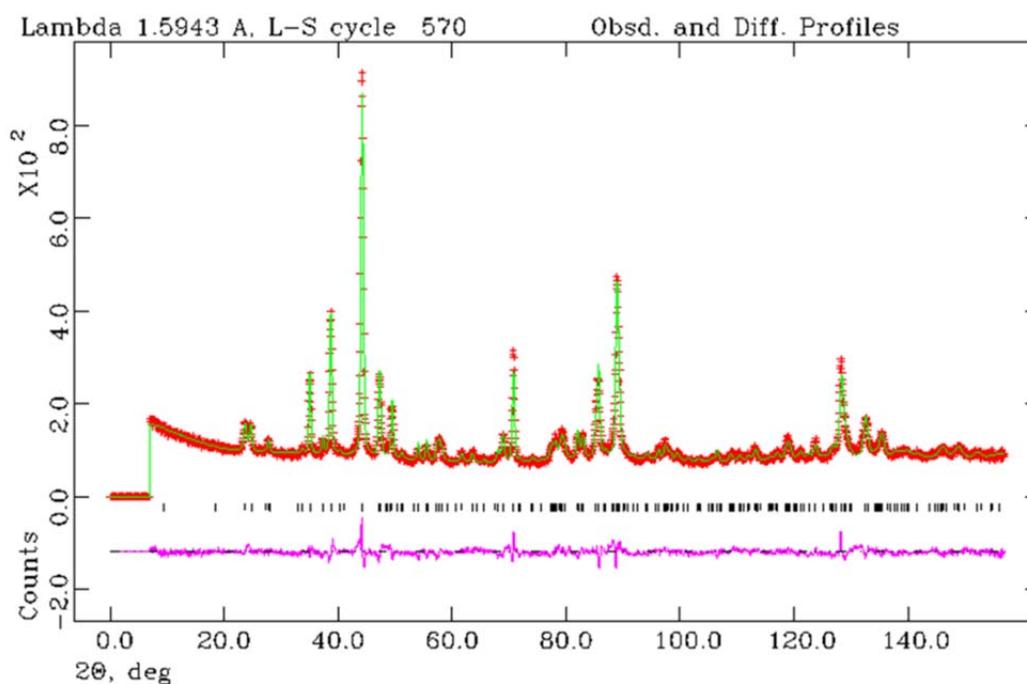


Figura V.18.- Diagrama de DN y perfil del ajuste Rietveld de la muestra LaSr₂Mn₂O_{6.12}.

Tabla V.3.2. Posiciones atómicas refinadas por DN para la muestra LaSr₂Mn₂O_{6.12}

Elemento	x	y	z	Ocupación	U _{iso}	Multiplicidad
La1	0	0	0.5	0.971(17)	0.0078(15)	2
Sr2	0	0	0.31797(13)	1.136(18)	0.0108(12)	4
Mn3	0	0	0.90480(31)	0.968(22)	0.0012(17)	4
O4	0	0.5	0.08431(14)	0.968(11)	0.0163(8)	8
O5	0	0	0.19780(23)	0.965(25)	0.0149(19)	4
O6	0	0	0	0.249(21)	0.017(9)	2

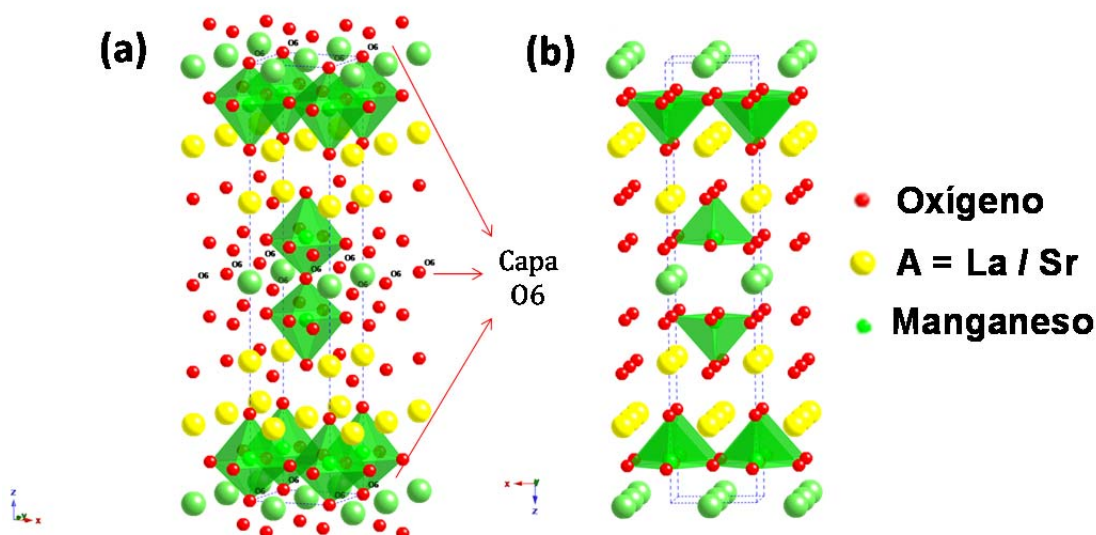


Figura V.19.- (a) Modelo estructural correspondiente a $\text{LaSr}_2\text{M}_2\text{O}_{6.12}$. Se han marcado las posiciones apicales O (6) cuya ocupación parcial es 0.2, de acuerdo con el refinamiento. De acuerdo con este bajo valor de ocupación, la situación es, prácticamente, la representada en la figura b; (b) modelo ideal y/o mayoritario para la fase $\text{LaSr}_2\text{M}_2\text{O}_{6.12}$.

A la vista de estos resultados, podría decirse que el proceso de reducción da lugar a pirámides de base cuadrada, manteniéndose la simetría tetragonal y los parámetros de la estructura de partida. Como quiera que hay un ligero exceso de oxígeno, 0.15 átomos por fórmula unidad, éste ocuparía localmente alguna de las posiciones apicales idealmente vacías, provocando que de manera desordenada alguna de las pirámides sigan siendo octaedros. Esta situación, genera el modelo estructural promedio de la figura 19 a. En la figura 20 se comparan los modelos estructurales resultantes, tanto para la fase oxidada (figura 11 a), $\text{LaSr}_2\text{M}_2\text{O}_7$, como para la fase reducida (figura 11 b), $\text{LaSr}_2\text{M}_2\text{O}_{6.12}$. Puede observarse que los átomos de Mn de la fase reducida están ligeramente desplazados en su posición, en las pirámides y/o octaedros, con respecto a la de los átomos de Mn en los octaedros de la fase oxidada. Este desplazamiento también puede observarse al comparar las posiciones atómicas correspondientes a los átomos del Mn en una y otra fase de simetría tetragonal $I4/mmm$ (ver tablas V. 3.1 y V.3.2)

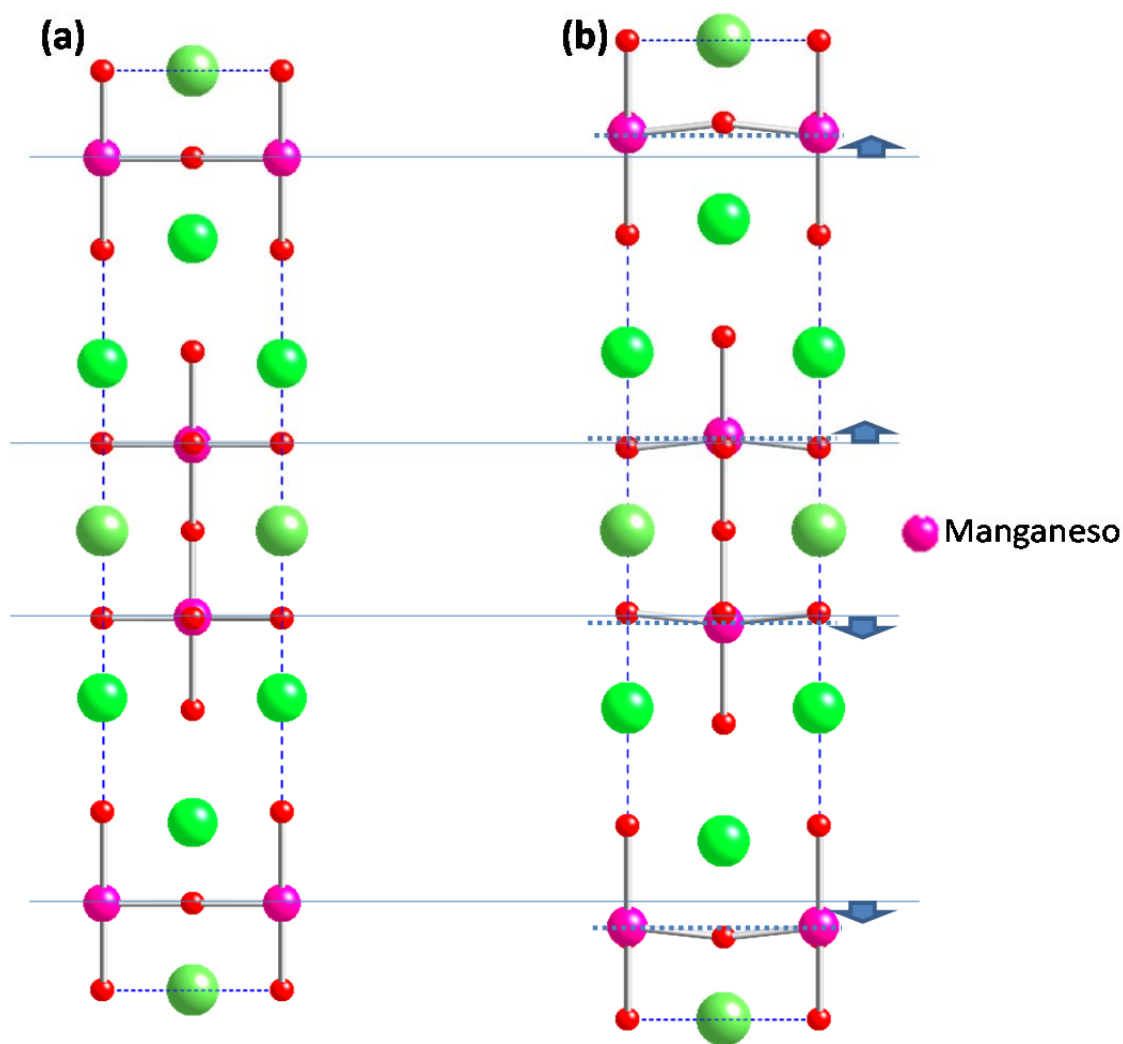


Figura V.20.- Comparación de las posiciones del Mn entre las fases (a) $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y (b) $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$.

Por otro lado, para el valor intermedio de $\delta=0.5$ ($\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$), el diagrama de difracción de neutrones sugiere, como en el caso del diagrama de DRX, diferencias más acusadas con respecto a la muestra de partida. Esta situación es de nuevo muy parecida a la que se produce en la fase $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_{6.5}$,^[29] en la que se eliminan posiciones O apicales de forma desordenada provocando la distorsión de la estructura. Este hecho podría darse también en la fase $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$, justificando el ensanchamiento observado de las reflexiones. El refinamiento de los datos de neutrones se ha llevado a cabo considerando este modelo como punto de partida. Finalmente, la fase $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ se puede asignar considerando una celda unidad de parámetros $a=0.39871(2)$ nm, $b=0.38251(2)$ nm y $c=2.00245(12)$ nm de simetría ortorrómbica (Immm), en la que se eliminan posiciones O apicales de manera aleatoria. En la figura V.21 se muestra el diagrama de DN y el ajuste

Rietveld correspondiente. Los factores de acuerdo obtenidos son $R_{wp}=0.0567$, $R_p=0.0446$ y $\chi^2=3.492$. En la tabla V. 3.3 se indican los parámetros estructurales correspondientes. El modelo estructural final se muestra en la figura V.22.

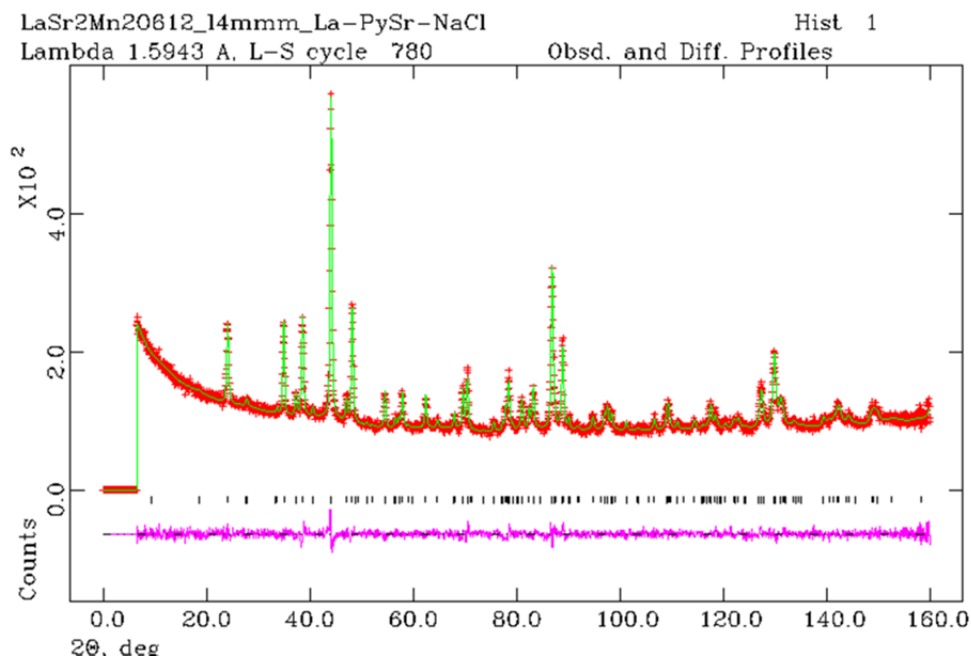


Figura V.21.- Diagrama de DN y ajuste Rietveld correspondiente a $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$.

Tabla V.3.3. Posiciones atómicas refinadas por DN para la muestra $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$

Elemento	x	y	z	Ocupación	U_{iso}	Multiplicidad
La1	0.5	0.5	0	1.0(23)	0.0123(19)	2
Sr2	0	0	0.31670(23)	1.1(26)	0.0156(16)	4
Mn3	0	0	0.0947(4)	1.0(23)	0.0130(22)	4
O4	0	0	0.19256(34)	0.8(19)	0.0040(23)	4
O5	0.5	0	0.0942(4)	1.1(26)	0.0210(15)	4
O6	0	0.5	0.08408(31)	1.0(24)	0.0176(18)	4
O7	0	0	0	0.5(13)	0.031(6)	2

El refinamiento Rietveld realizado para esta última muestra, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$, conduce a un valor menos preciso, en cuanto a la confianza del método ($\chi^2=3.492$), así como una mayor diferencia entre el perfil de ajuste simulado y el experimental (fig. V.21) con respecto a las fases de mayor y menor contenido en oxígeno $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$, respectivamente.

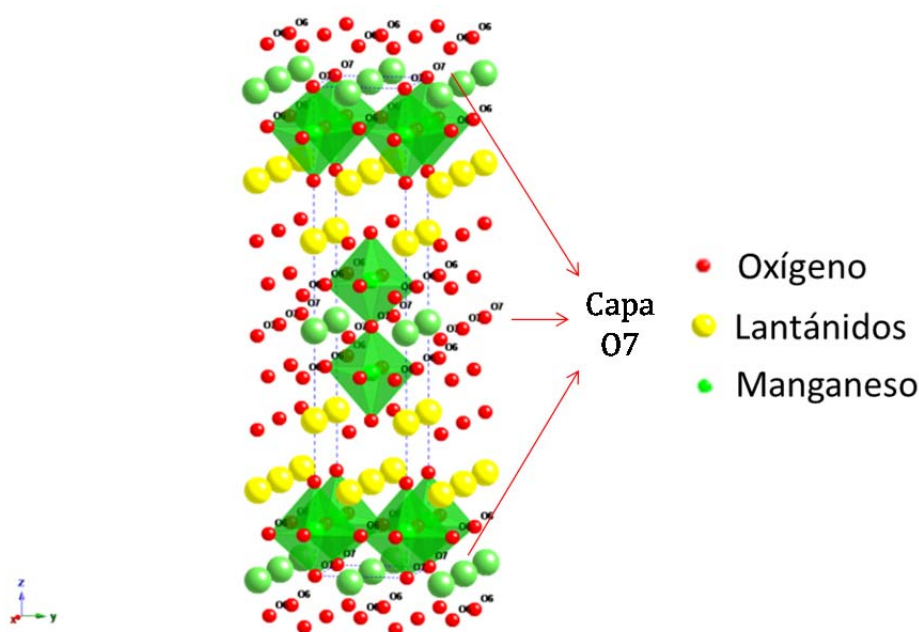


Figura V.22.-Modelo ortorrómbico Immm de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$. La mitad de los O7 (marcados con flechas) están aleatoriamente ocupados.

Cabe destacar que para esta composición intermedia, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$, la posición correspondiente al oxígeno apical, O(7), que conecta los dos octaedros del bloque P (ver figura V. 22), tiene una ocupación parcial del 50%. Esto puede ser debido a la coexistencia de octaedros y pirámides de base cuadrada desordenados a lo largo de la estructura. Esta situación sugiere la existencia de desorden en la muestra que podría explicar el peor valor del ajuste estructural obtenido. Por otra parte, el estado de oxidación nominal de esta muestra, de acuerdo con el contenido en oxígeno y la relación catiónica, sería Mn^{3+} (como efectivamente se comprueba más adelante mediante espectroscopia EELS). En este punto, hay que destacar que el mayor efecto Jahn-Teller del Mn^{3+} es coherente con la mayor distorsión observada con respecto a la fase $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Con objeto de obtener una información estructural más precisa, comprobar si las muestras realmente presentan orden a largo alcance o por el contrario muestran intercrecimientos desordenados y determinar si existen fenómenos orden-desorden locales derivados de la acomodación de la deficiencia aniónica se llevó a cabo un estudio mediante microscopia electrónica de transmisión.

V.3.3. SAED y HREM

LaSr₂Mn₂O₇

El estudio SAED en la muestra de LaSr₂Mn₂O₇, realizado en un promedio de 20 cristales, conduce a idénticos resultados, confirmando la homogeneidad de la muestra. La figura V. 23 presenta tres diagramas SAED característicos que pueden asignarse a una celda unidad tetragonal I4/mmm, y parámetros $a=0.387$ nm, $b=2.0$ nm, a lo largo de los ejes de zona $[110]$, $[100]$ y $[001]$, de acuerdo con la información suministrada por los datos de DRX y DN.

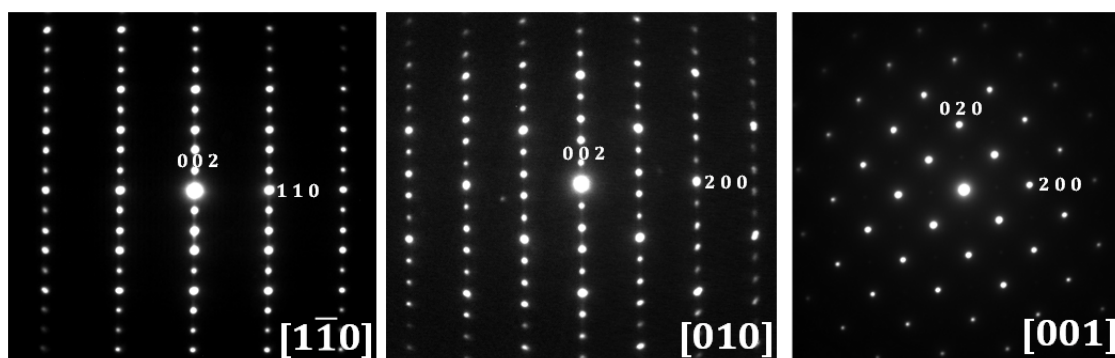


Figura V.23.- Diagramas SAED característicos de LaSr₂Mn₂O₇ correspondientes a los ejes de zona a) $[1\bar{1}0]$ b) $[010]$ y c) $[001]$.

En los diagramas de difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona $[1\bar{1}0]$ y $[010]$ (figuras V. 23 a y b) se puede apreciar un alargamiento, o “*diffuse streaking*”, en la nomenclatura anglosajona, muy sutil de los máximos de difracción a lo largo de $[001]$. Conviene resaltar que la naturaleza de este *streaking* es muy tenue y no siempre se llega a apreciar, lo que sugiere la presencia de desorden local en esa dirección; que pudiera estar relacionado con la existencia de intercrecimientos de términos distintos al $n=2$. Para confirmar esta situación es necesario un estudio HREM. Dicho estudio confirma la estabilización del término $n=2$, como puede verse en la imagen HREM a lo largo del eje de zona $[010]$ (figura V. 24). En ella pueden observarse zonas ordenadas con periodicidades de 0.20 y 0.39 nm a lo largo de direcciones perpendiculares (marcadas en la imagen) y que están de acuerdo con una celda RP $n=2$. Además, se ha realizado un cálculo de imagen, utilizando el programa MacTempas (ver capítulo II página 40), teniendo en cuenta los parámetros y las posiciones resultantes del refinamiento de neutrones. Puede observarse un buen acuerdo entre la imagen experimental y calculada para las condiciones de foco $\Delta f=250$ nm y espesor $\Delta t=65$ nm.

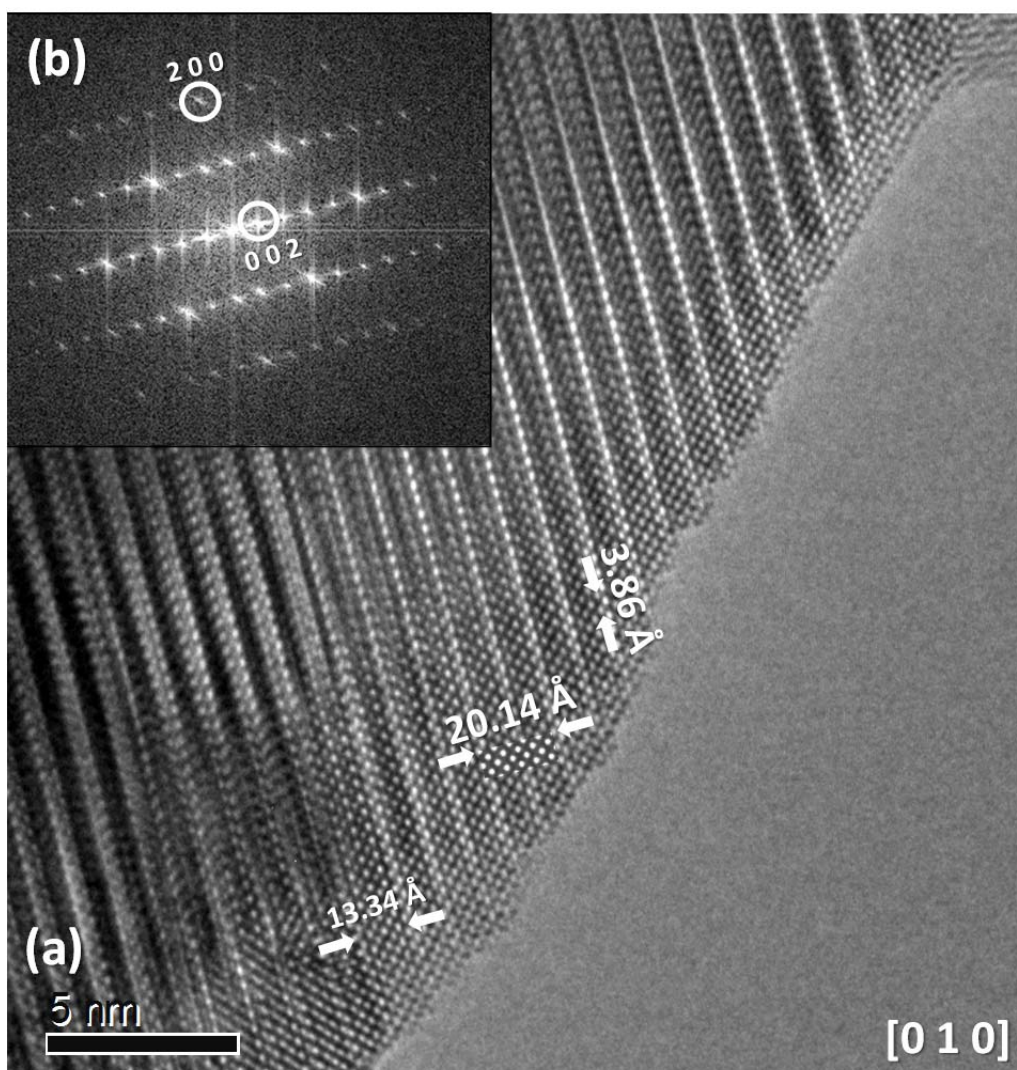


Figura V.24.-Imagen HRTEM característica de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ a lo largo de $[010]$ y su FFT correspondiente. En la parte inferior se ha insertado el cálculo de imagen.

Además de esta situación ordenada mayoritaria, se observan variaciones en la periodicidad descrita. Efectivamente, en el borde inferior izquierdo de la imagen se observa un bloque de periodicidad 1.33 nm que estaría de acuerdo con la mitad del parámetro c , correspondiente al término $n=3$ (intercrecimiento de 3 bloques P con uno NaCl). Dicha descripción pone de manifiesto la existencia local de faltas de apilamiento en la secuencia básica ...PP RS PP RS... característica del término $n=2$ y explica el débil *streaking* observado en la FFT correspondiente, así como en el diagrama SAED de la figuras V.23 a y b.

LaSr₂Mn₂O_{6.12}

El estudio SAED correspondiente a la muestra $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$ es análogo al de la fase con la subred aniónica completa $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, como puede verse en la figura V.25 a-c. En ella se muestran tres diagramas de difracción característicos para esta composición que, de nuevo, pueden asignarse a una celda de simetría tetragonal $I4/mmm$ en la que intercrecen bloques de pirámides de base cuadrada con bloques tipo NaCl de acuerdo con el estudio de difracción de neutrones. No se aprecian reflexiones adicionales que sugieran un ordenamiento adicional. Por otra parte, en el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]$, es decir, la proyección correspondiente al plano base de la estructura, se observan las reflexiones características de la sub-celda cúbica de la perovskita, las mismas que en la fase de partida. Por tanto, se puede concluir que el estudio SAED no revela la presencia de fenómenos de orden-desorden adicionales en el plano base que sugieran un mecanismo de ordenación de vacantes en las posiciones ecuatoriales de los octaedros.

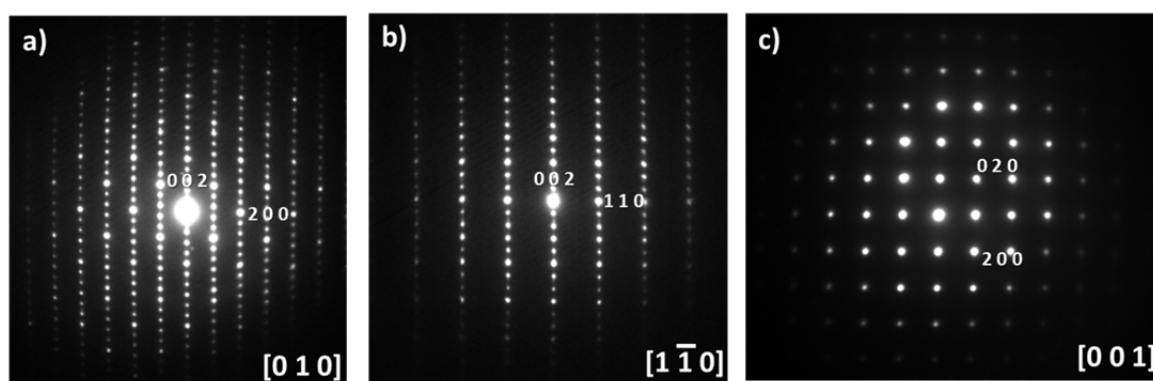


Figura V.25.- Diagramas SAED característicos de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$ a lo largo de los ejes de zona (a) $[010]$ (b) $[1\bar{1}0]$ y (c) $[001]$.

El estudio mediante HREM confirma que al disminuir el contenido en oxígeno se mantienen los bloques estructurales básicos del término $n=2$, es decir, 2 bloques tipo P y un bloque NaCl. En la imagen HREM a lo largo de $[1\bar{1}0]$ (Figura. V. 26) se aprecian con claridad las distancias interplanares de 2.0 y 0.27 nm, características para esta proyección de la estructura (se muestra modelo esquemático ideal en el *inset* de la figura). Además se ha realizado un cálculo de imagen teniendo en cuenta la información suministrada por la DN. En la figura se ha insertado la imagen

calculada para las condiciones de espesor $\Delta t=20$ nm y de foco $\Delta f=-25$ nm. Puede observarse un buen acuerdo entre la imagen experimental y calculada.

Por otra parte, en la imagen también se observan alteraciones locales de la periodicidad a lo largo del eje c especialmente visibles lo largo del borde del cristal (marcado en color amarillo), igual que ocurriría en la muestra con la subred aniónica completa. En este caso, se observan periodicidades de 18.3 nm características del intercrecimiento de cuatro bloques P y uno RS, es decir, correspondientes a media celda unidad de un término $n=4$. La FFT realizada en esta zona (figura V.26 b) exhibe un claro alargamiento en los máximos de difracción de electrones.

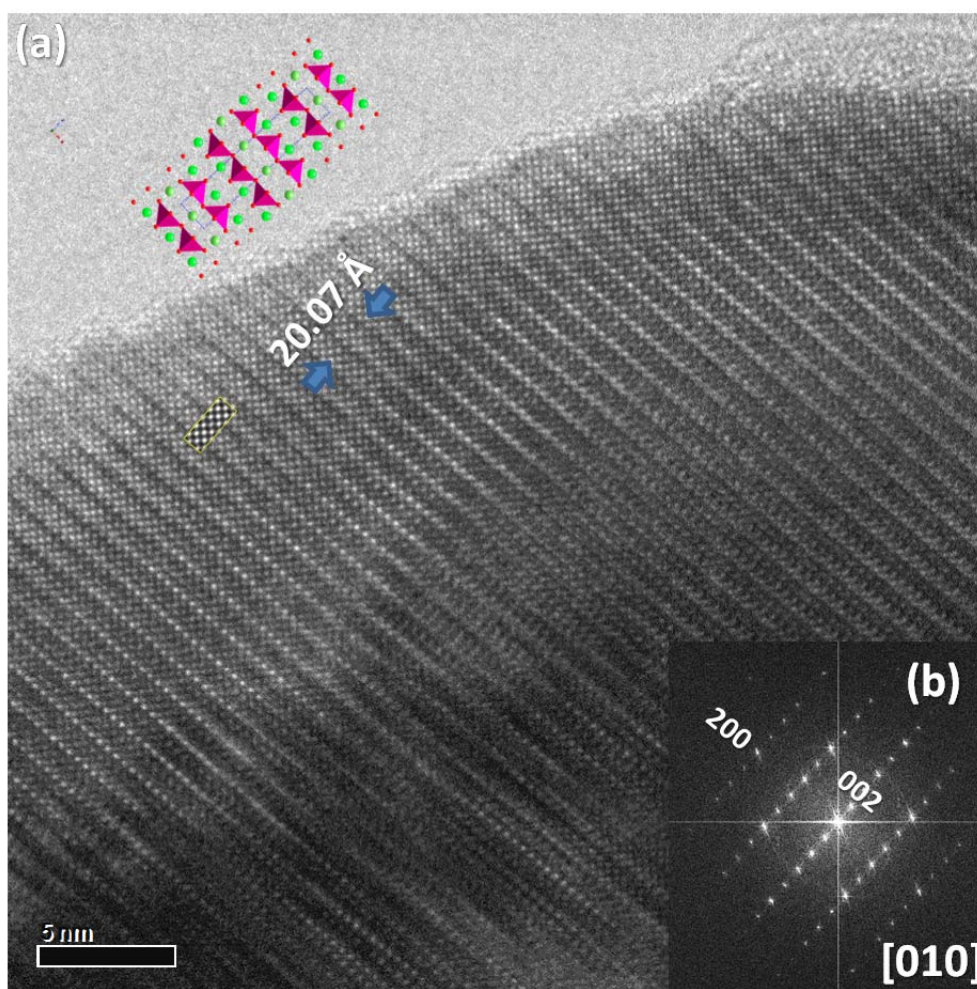


Figura V.26.- (a) Imagen HREM a lo largo de $[010]$, característica de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$. En la parte superior izquierda se ha insertado el cálculo de imagen correspondiente; (b) FFT correspondiente. El *inset* muestra un modelo esquemático de la estructura a lo largo de esta proyección.

LaSr₂Mn₂O_{6.5}

En primer lugar, hay que destacar que el estudio SAED realizado en la muestra $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ revela una situación algo distinta a la de las fases, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.0}$, anteriormente descritas. La figura V.27 presenta los diagramas SAED característicos de la fase $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ a lo largo de $[010]$ y $[1\bar{1}0]$. A lo largo del eje de zona $[1\bar{1}0]$ (figura V.27.a), todos los máximos pueden asignarse de acuerdo con una celda básica de las dimensiones características del término $n=2$ de la serie RP y grupo espacial tetragonal $I 4/mmm$. En la figura V.27 b, a lo largo del eje de zona $[010]$, además de reflexiones nítidas e intensas, que se asignan, como en el caso anterior, con la celda básica del término $n=2$, se observan líneas de reflexiones muy difusas a lo largo del eje c^* (marcadas con flechas amarillas) entre las filas de reflexiones bien definidas. Estas reflexiones no se pueden indexar de acuerdo con la celda unidad propuesta ya que doblarían el eje a de la estructura y, por tanto, sugieren la presencia de un fenómeno de orden adicional, a lo largo de la dirección a , que al mismo tiempo provocaría desorden a lo largo de c .

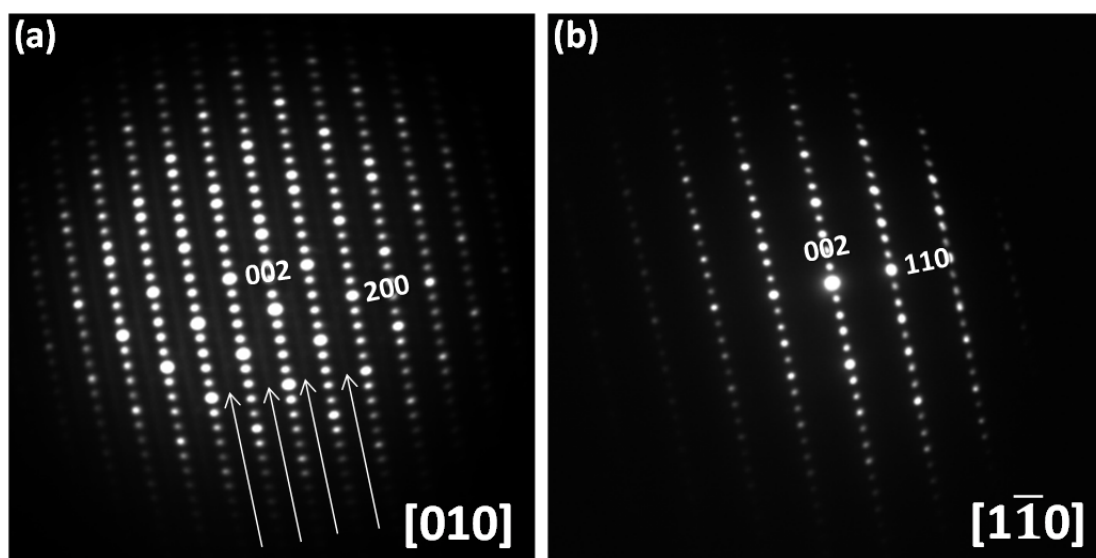


Figura V.27.-. Diagramas SAED correspondientes a $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$, a lo largo de los ejes de zona (a) $[010]$; (b) $[1\bar{1}0]$.

Para comprobar si realmente existe orden adicional a lo largo del eje a es necesario estudiar el plano base. En este sentido, se han encontrado dos tipos de diagramas SAED a lo largo del eje de zona $[001]$ (ver figura V.28 a y b). Por una parte, en la figura V.28 a se muestra la situación más frecuente (cristal tipo 1) que se puede indexar teniendo en cuenta los parámetros $a \sim b \sim 0.39$ nm, de la base del

término $n=2$, de la misma forma que en $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$. Sin embargo, en otros diagramas SAED (cristal tipo 2), como el que se muestra en la figura V.28.b, aparecen, claramente, reflexiones que doblan las direcciones b y c (marcadas en la figura). Esta situación, probablemente esté relacionada con la presencia de dominios con distinta orientación, más que con una celda doble en dos direcciones, tal y como se esquematiza en la figura V.29 para una mejor comprensión. Efectivamente, este es un fenómeno común en fases relacionadas con el tipo estructural perovskita.^[25]

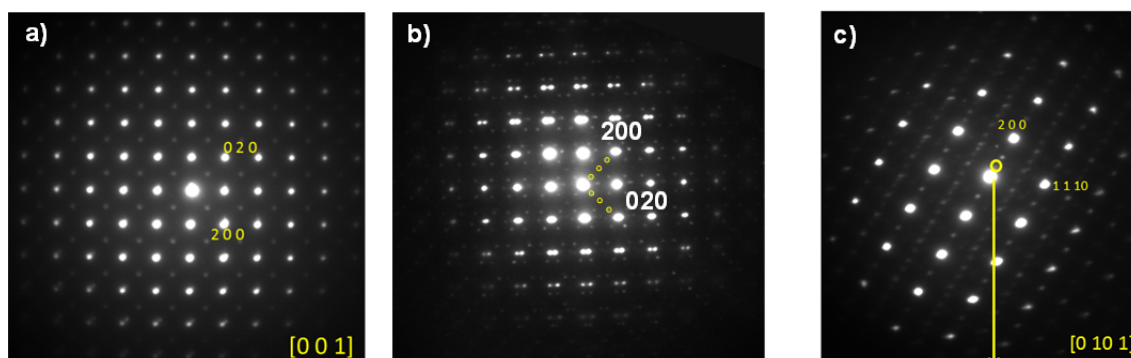


Figura V.28.- Diagramas SAED característicos de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ (a) a lo largo de $[001]$ en un cristal tipo 1, en el que no se observa superestructura a lo largo de a ; (b) a lo largo de $[001]$ en un cristal tipo 2, en el que se observan máximos de superestructura que doblan las direcciones a y b ; (c) a lo largo del eje de zona $[010]$ en un cristal tipo 2 en el que de nuevo se pueden observar las reflexiones de superestructura.

Además, en la figura V.28 b también se observa que las reflexiones (110) a medida que nos alejamos del centro del diagrama aparecen desdobladas. Este hecho pone de manifiesto la presencia de distorsión ortorrómbica como consecuencia de que los parámetros a y b son ligeramente diferentes y de ahí el desdoblamiento observado. Esta situación estaría de acuerdo con los datos de difracción de neutrones cuyo refinamiento conduce a una simetría ortorrómbica Immm . Por otra parte, en la figura V.28.c se muestra el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[010]$ al que se llega a partir del diagrama de la figura V.28.b manteniendo fija la dirección a . Puede observarse que las reflexiones de superestructura, que indican que la dirección a se dobla, se mantienen.

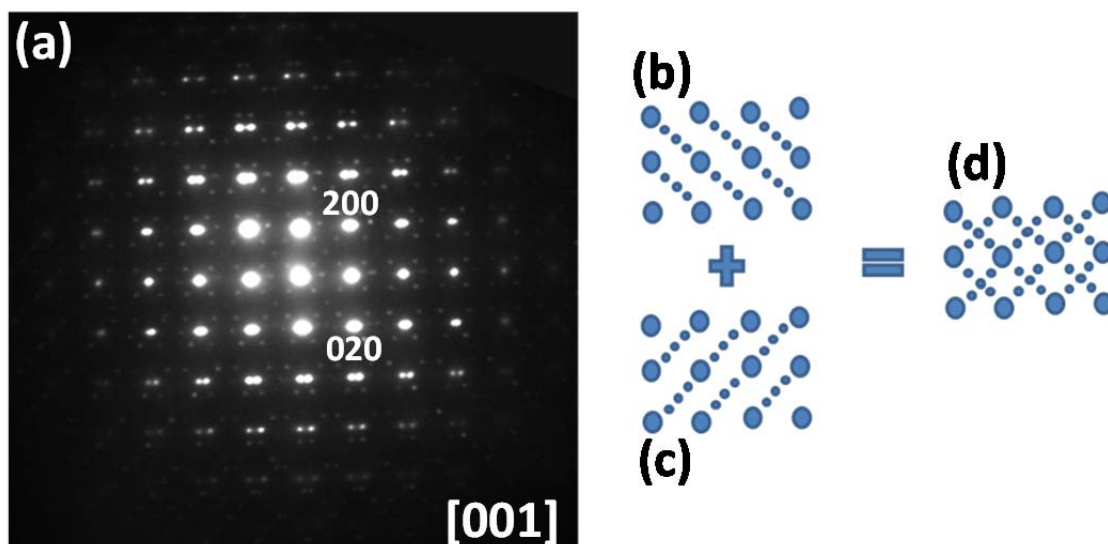


Figura V.29.-Diagrama SAED a lo largo de [001]; (b) modelo esquemático de la difracción correspondiente a un dominio A; (c) modelo esquemático de la difracción correspondiente a un dominio B; y (d) modelo esquemático suma que explican la difracción observada.

El hecho de que la dirección a se doble con respecto a la fase $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, tiene que estar relacionado con la disminución del contenido en oxígeno. Si cuando la subred aniónica está completa en la estructura solo hay octaedros, y cuando disminuye el contenido en oxígeno hasta $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$ hay mayoritariamente pirámides de base cuadrada, en $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ cabe esperar la coexistencia de ambos poliedros, de acuerdo además con los datos de neutrones. Una situación ordenada de poliedros octaedro-pirámide según la secuencia ...OPOP... a lo largo del eje a daría lugar a que se doblara la celda en esta dirección (ver figura V.30 a). Esta situación ordenada debe producirse muy localmente, ya que no se ha detectado como tal mediante el estudio por difracción de neutrones, aunque hay que recordar que el refinamiento conduce a que los factores de ocupación sean en torno a 0.5 para los átomos de oxígeno apicales que conectan los planos MnO_2 (ver tabla V.3.3). Esta ocupación parcial es coherente con que localmente haya celdas en las que exista el orden ...OPOP... que conduzca a que se doble la dirección a , generando diagramas SAED minoritarios y muy difusos en los que se aprecien las reflexiones adicionales y una clara distorsión ortorrómbica de acuerdo con los datos de neutrones. Por otra parte, el hecho de que a lo largo de a tuviéramos esta situación de orden local de O y P produciría desorden a lo largo de c , como consecuencia de que en las fases RP los bloques P están desplazados $1/2$ en la dirección a a lo largo del eje c . Para

mayor claridad, esta situación de desorden se ha representado de forma esquemática en la figura V. 30.b

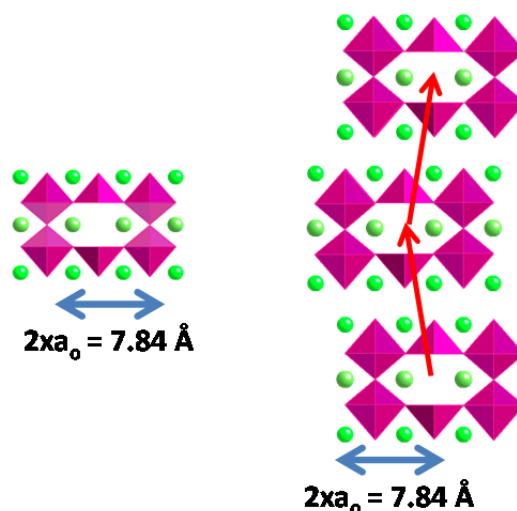


Figura V.30.- Representaciones esquemáticas de (a) modelo de orden de octaedros y pirámides ...OPOP... que conducen a que el parámetro a se doble, (b) Modelo de desorden a lo largo de c asociado con la diferente disposición de los poliedros a lo largo de a .

Finalmente, se ha realizado un estudio mediante HREM tanto en el plano base como en la dirección perpendicular al mismo, es decir, mostrando el eje largo de la estructura. Así, se ha puesto de manifiesto que a lo largo de esta dirección, c , el desorden debido a faltas de apilamiento que, localmente aparecía en la muestra de partida $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, se acentúa al disminuir el contenido en oxígeno. A modo de ejemplo, en la figura V.31 se muestra una imagen a lo largo del eje de zona $[110]$. Además de las periodicidades típicas del término $n=2$, 2.01 nm y 0.38 nm, aparecen otras, en el borde del cristal, a lo largo de c características de términos superiores (marcadas con flechas), distribuidas de manera muy heterogénea, lo que justifica el mayor carácter difuso de las reflexiones en el diagramas SAED. En las zonas ordenadas, la imagen calculada, de acuerdo con la celda unidad del refinamiento de neutrones, muestra un buen acuerdo con la imagen experimental.

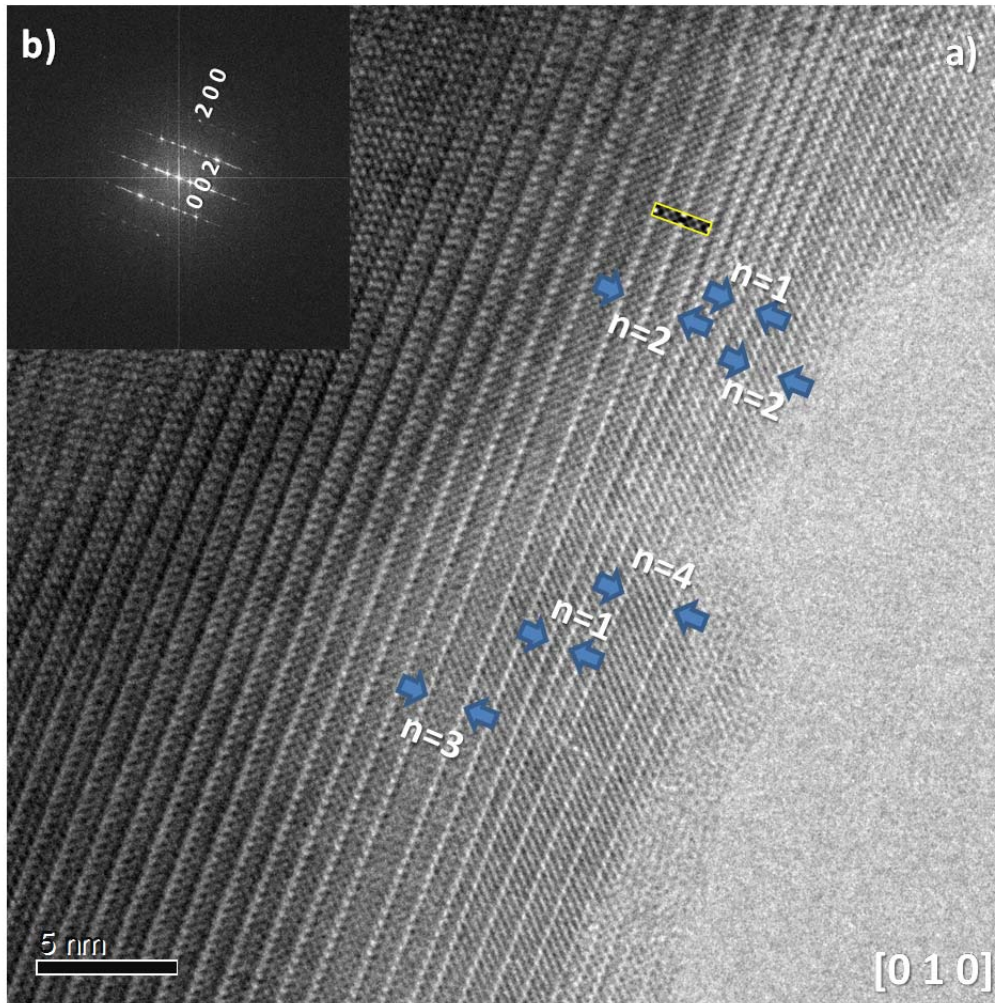


Figura V. 31.- (a) Imagen HRTEM a lo largo del eje de zona [010] de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$; (b) FFT correspondiente.

Por otra parte, la figura V.32 corresponde a una imagen HRTEM característica de la fase a lo largo del eje de zona [001], es decir, estamos visualizando el plano base de la estructura. En ella se distinguen, de forma mayoritaria, periodicidades de 0.39 nm, en direcciones perpendiculares, características del término $n=2$ en esta proyección. Sin embargo, cabe destacar la presencia de cambios de contraste muy sutiles (marcados en la figura) que sugieren una periodicidad doble, es decir, 0.78 nm. De hecho, en la FFT correspondiente aparecen las reflexiones de superestructura tal y como se detecta en el estudio SAED de algunos cristales (ver figura V.28.b). Más aún, en la imagen HRTEM también son visibles los dominios perpendiculares, de acuerdo con el estudio SAED, que confirman la distorsión ortorrómbica.

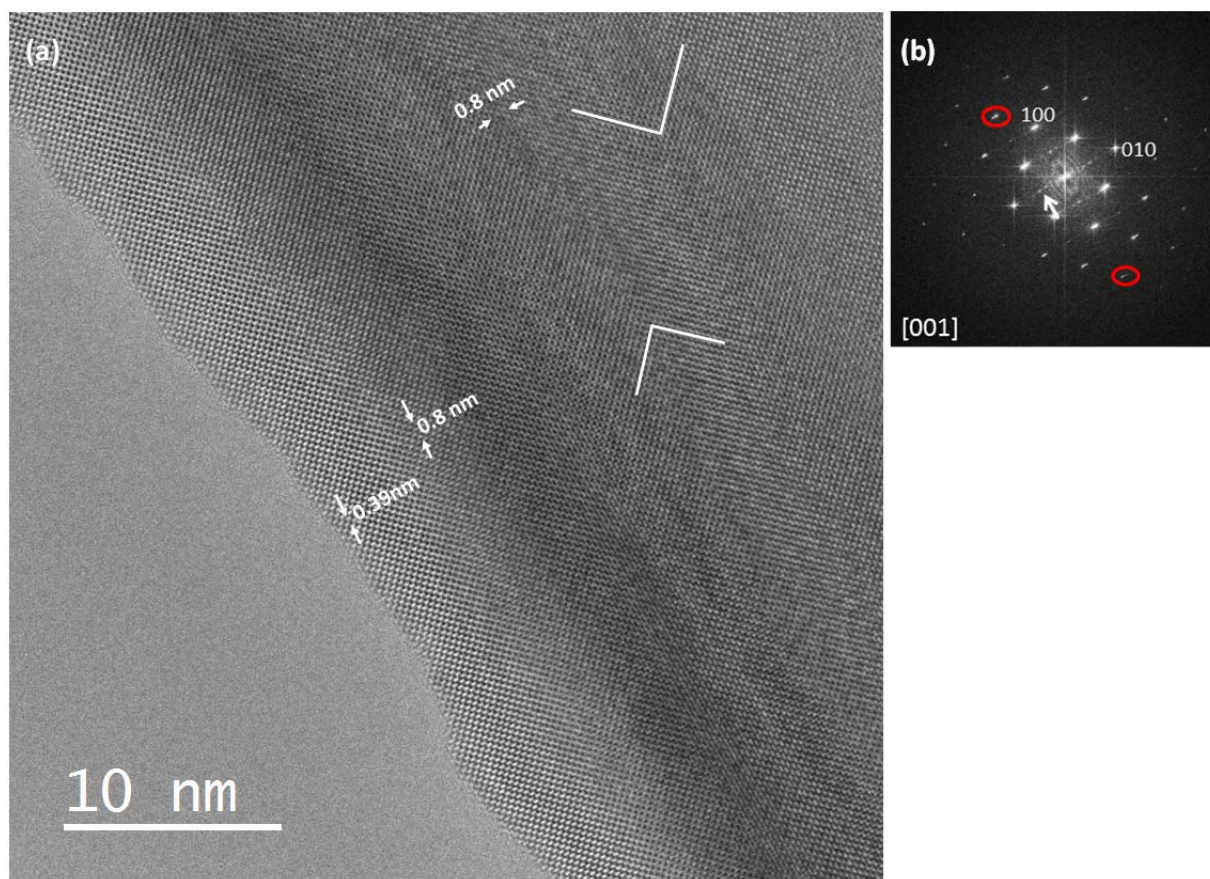


Figura. V.32.-(a) Imagen HRTEM a lo largo de la dirección [001] y (b) su correspondiente FFT. Se observan los contrastes correspondientes a un parámetro doble de la celda básica, que dan lugar a distancias reticulares de 0.8 nm.

El conjunto de datos de difracción de RX, neutrones y microscopia TEM sugiere, hasta el momento, que se ha producido un proceso de reducción topotáctica, en el que se mantienen las posiciones relativas a los átomos de La, Sr y Mn ya que el esqueleto estructural se mantiene, mientras que se van eliminando átomos de oxígeno de las posiciones apicales de los octaedros que conectan los planos MnO_2 , tal y como sucede en $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$.^[27] Para una estequiometría en oxígeno $\text{O}_{6.15}$, todas las posiciones apicales correspondientes a la unión de las dos capas de octaedros del bloque perovskita del término $n=2$ estarían vacías. Para el contenido en oxígeno intermedio $\text{O}_{6.5}$, se produce una alternancia desordenada de octaedros y pirámides en este bloque tipo perovskita que genera distorsiones, provocando un cambio en la simetría de la fase original. Este proceso de reducción topotáctica se representa de forma esquemática en la figura V.33.

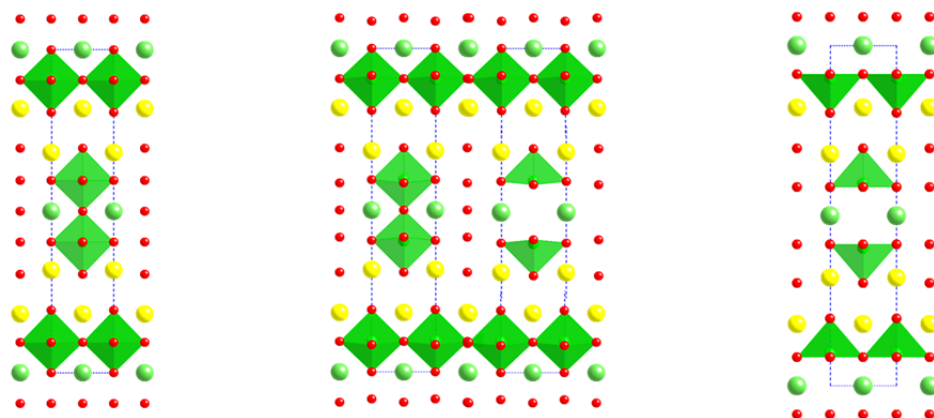


Figura V.33.- Representación esquemática (sin considerar las distorsiones observadas) del proceso de reducción topotáctica $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5} \rightarrow \text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.15}$.

V.3.4. Microscopia electrónica con resolución atómica

Aunque el conjunto de resultados derivados del estudio mediante difracción de RX y de neutrones y microscopia electrónica de transmisión presentados hasta el momento permite establecer un proceso de reducción topotáctico para el sistema $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$, la microscopia electrónica con aberración corregida en sonda permite profundizar en este estudio aportando información acerca de la distribución, a escala atómica, de los cationes La, Sr y Mn, así como del estado de oxidación del Mn y la visualización del orden de vacantes oxígeno.

En este sentido, se ha llevado a cabo, como en los capítulos anteriores, la caracterización microestructural del sistema en el microscopio con corrector de aberración en la lente condensadora ARM 200 cFEG, haciendo uso de detectores HAADF y ABF para obtener información a nivel atómico de las posiciones de los cationes y del oxígeno. Por otra parte, mediante espectroscopía EELS se han obtenido mapas químicos que confirman la distribución de los elementos presentes en la muestra, así como el estado de oxidación del Mn y su evolución al disminuir el contenido en oxígeno.

En primer lugar, el estudio HAADF confirma que en las tres composiciones $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$, se mantiene el intercrecimiento de dos bloques tipo P y un bloque tipo RS a lo largo del eje c de la estructura (ver figura V.30). Así en la figura V.34 a-b se presentan dos imágenes HAADF características de la muestra $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ a lo largo de los ejes de zona $[1\bar{1}0]$ y $[010]$ en las que se observan las periodicidades correspondientes al término $n=2$. Además, en estas imágenes se resuelven con claridad las columnas atómicas correspondientes a las posiciones A (La y Sr) y B (Mn). En este sentido, cabe destacar que las columnas atómicas correspondientes a la posición A del bloque tipo P muestran siempre un contraste más brillante que las correspondientes al bloque tipo RS. Esta diferencia en el contraste sugiere que las posiciones A del bloque tipo P y RS estarían ocupadas mayoritariamente por La ($Z=57$) y Sr ($Z=38$), respectivamente. Para mayor claridad, dicha distribución de contrastes así como un modelo esquemático se muestra en la imagen adquirida a mayores aumentos en la figura V.35.

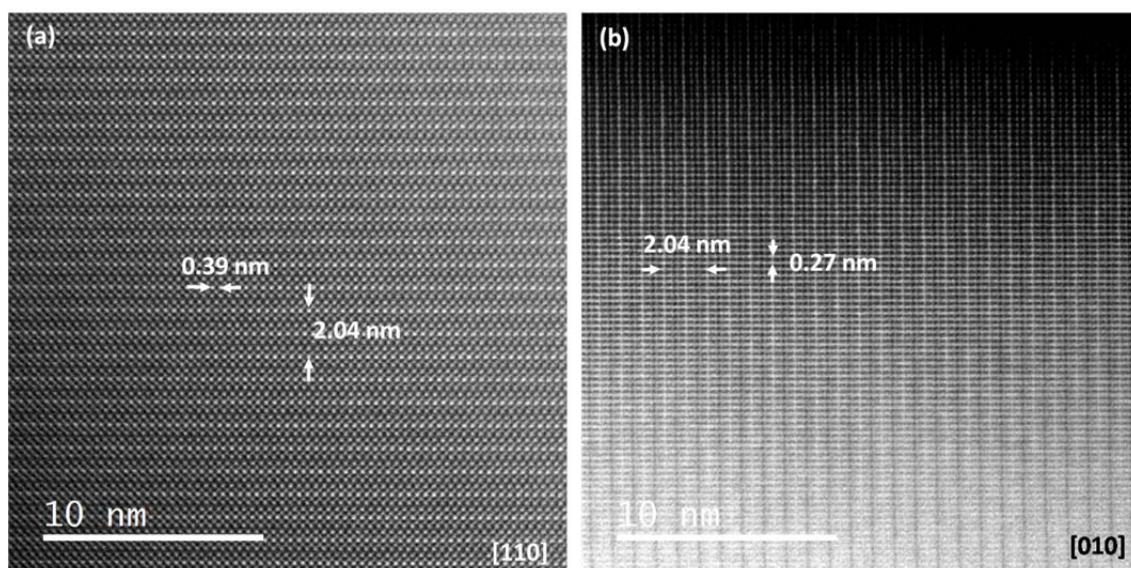


Figura V.34.- Imágenes HAADF características de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ a lo largo de los ejes de zona (a) $[1\bar{1}0]$ y (b) $[010]$.

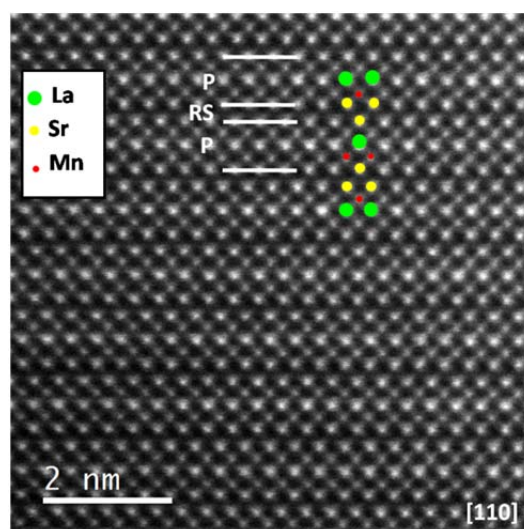


Figura V.35.- Imagen HAADF ampliada característica de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ a lo largo de $[1\bar{1}0]$ (P= bloque perovskita y RS= bloque tipo NaCl).

Para confirmar esta distribución catiónica se realizaron mapas químicos mediante espectroscopía EELS. En la figura V. 36.a se muestra una imagen HAADF de la fase de composición $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ en la que se marca la zona seleccionada de la misma para realizar el estudio. En la figura 36.b se muestra la imagen HAADF adquirida simultáneamente con el espectro EELS. En el espectro suma (figura V.36.c) se aprecian las señales correspondientes a todos los elementos presentes, O-K, Mn-L_{2,3}, La-M_{4,5} y Sr-L_{2,3}. A partir de estas señales, se obtienen los mapas químicos representados en las figura V.36 d-e. Dichos mapas confirman que el Mn se encuentra en la posición B del bloque P (ABO_3), mientras que el La ocupa la

posición A de dicho bloque y el Sr se encuentra siempre en el bloque tipo RS (AO). Es importante destacar que esta distribución ordenada está de acuerdo con el modelo propuesto a partir del refinamiento de los datos de neutrones.

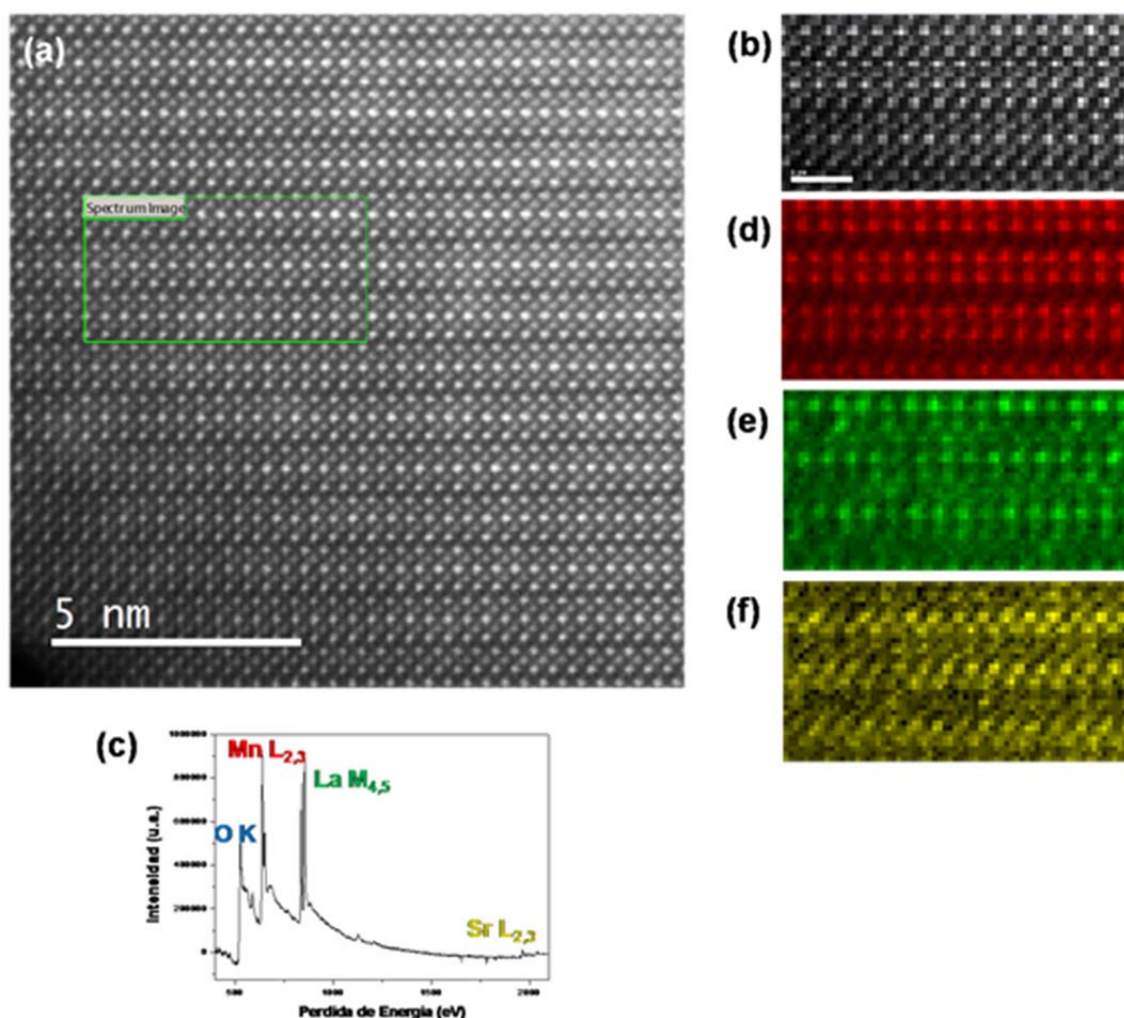


Figura V.36.- (a) Imagen HAADF correspondiente a $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$; (b) imagen HAADF adquirida simultáneamente con el espectro EELS; (c) espectro suma; (d) mapa químico correspondiente al borde $L_{2,3}$ del Mn; (e) mapa químico correspondiente al borde $M_{4,5}$ del La; (f) mapa químico correspondiente al borde $L_{2,3}$ del Sr.

El estudio HAADF revela una situación idéntica en las muestras de menor contenido en oxígeno. En las figuras V.37 y V.38 se muestran imágenes características de las fases de composición $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$. De nuevo se observa la secuencia ordenada de dos bloques que mantienen el esqueleto básico de la P y un bloque tipo RS. La distribución de contrastes más y menos brillantes en la posición A también sugiere que los cationes La y Sr mantienen el orden de la fase de partida.

En el caso de las muestras reducidas el estudio espectro-imagen conduce a una situación idéntica, de acuerdo con los contrastes observados en las imágenes HAADF. A modo de ejemplo en la figura V.39 se muestran los mapas químicos característicos correspondientes a la fase más reducida $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$.

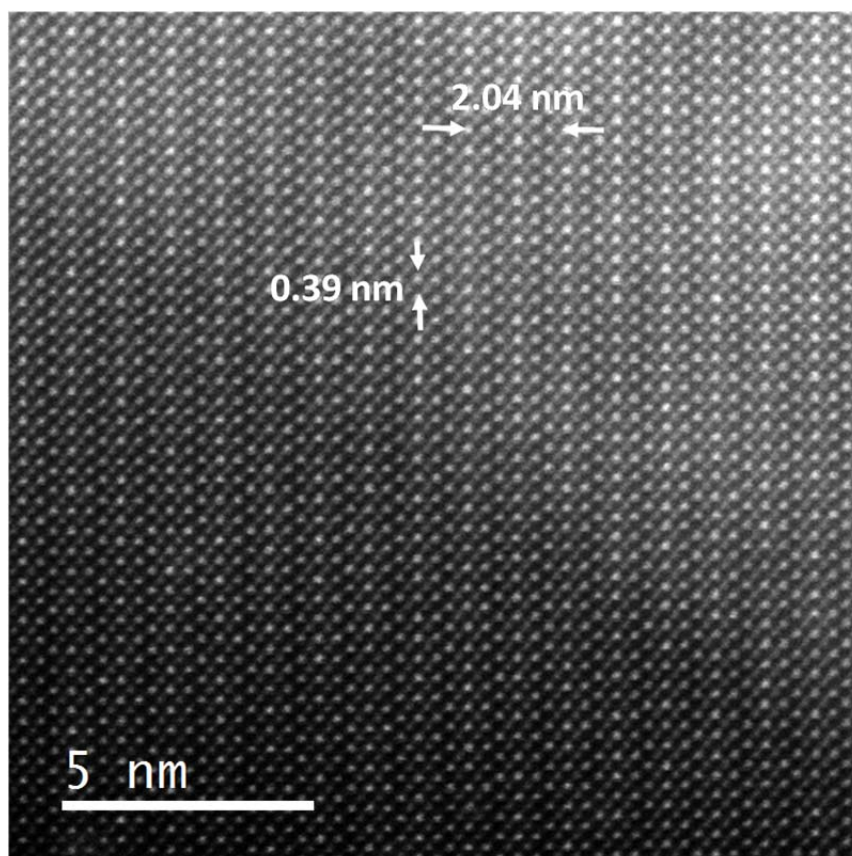


Figura V.37.- Imagen HAADF característica de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ a lo largo de $[1\bar{1}0]$.

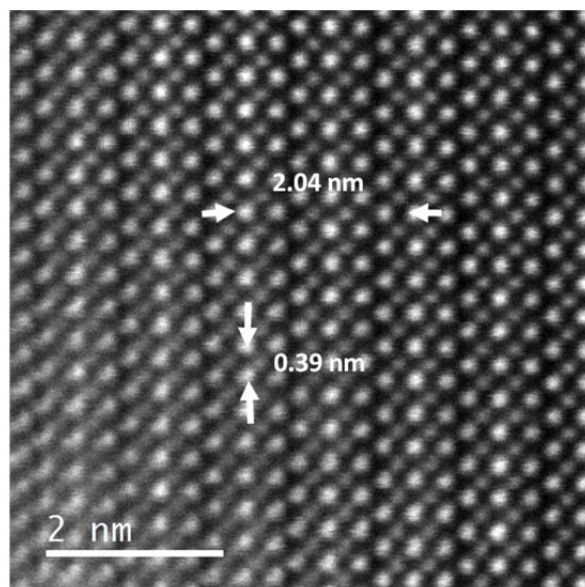


Figura V.38. Imagen HAADF característica de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$ a lo largo de $[1\bar{1}0]$.

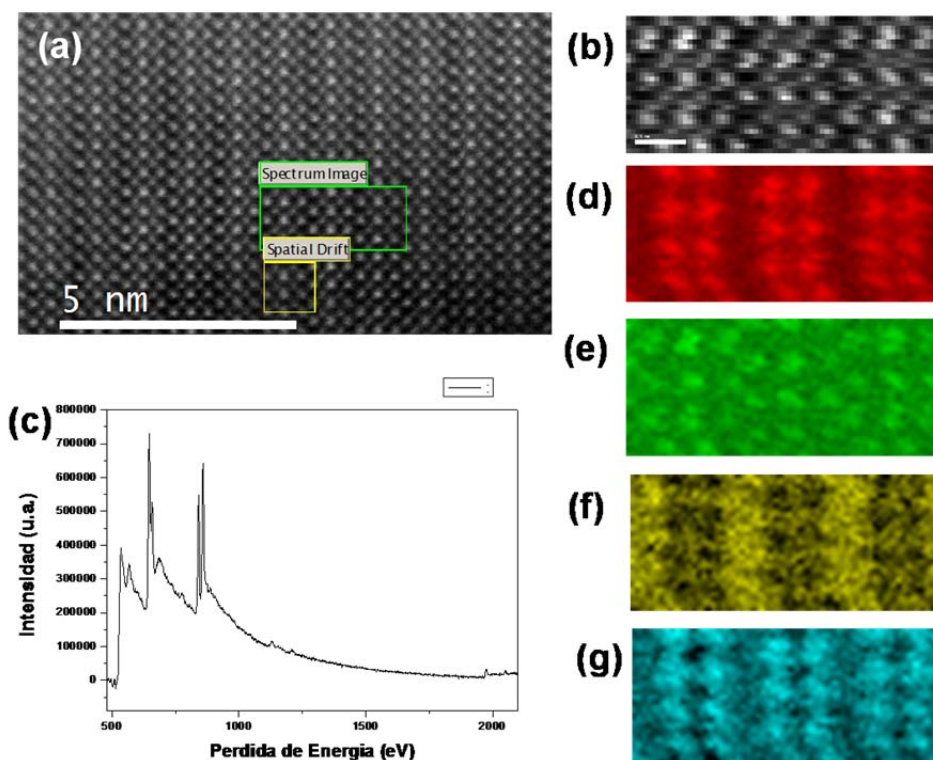


Figura V.39.- (a) Imagen HAADF correspondiente a $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$; (b) imagen HAADF adquirida simultáneamente con el espectro EELS; (c) espectro suma; (d) mapa químico correspondiente al borde $L_{2,3}$ del Mn; (e) mapa químico correspondiente al borde $M_{4,5}$ del La y (f) mapa químico correspondiente al borde $L_{2,3}$ del Sr; (g) mapa químico correspondiente al borde K del O.

Para completar este estudio se ha llevado a cabo el análisis del estado de oxidación del manganeso en las tres muestras. Para ello se han adquirido espectros EELS puntuales con una dispersión en energía de 0.1 eV en un promedio de 20

partículas, en cada una de las tres muestras, recogiendo únicamente el borde $L_{2,3}$ del Mn. Para poder determinar sin ambigüedad el estado de oxidación se adquirió siempre la señal de pérdida cero (ZL) junto con la señal $L_{2,3}$ del Mn utilizando dos ventanas de energía. Cabe destacar que para cada una de las muestras estudiadas, los distintos espectros EELS adquiridos coinciden en su posición en energía lo que confirmó la homogeneidad de las muestras en términos de contenido en oxígeno. En la figura V.40 se han representado, a modo de resumen, un espectro puntual característico para cada una de las muestras junto con los espectros correspondientes a muestras patrones para el Mn^{4+} ($CaMnO_3$), Mn^{3+} ($LaMnO_3$) y Mn^{2+} ($CaMnO_2$). Puede observarse que el borde $L_{2,3}$ de la muestra $LaSr_2Mn_2O_7$ se encuentra en el medio de los correspondientes a $LaMnO_3$ y $CaMnO_3$, lo que sugiere un porcentaje de Mn^{4+} y Mn^{3+} en torno al 50%. En $LaSr_2Mn_2O_{6.5}$, el borde $L_{2,3}$ del Mn coincide con el del patrón de Mn^{3+} y en el caso del menor contenido en oxígeno, $LaSr_2Mn_2O_{6.12}$, se produce un claro desplazamiento de la señal del Mn hacia la izquierda, de acuerdo con la presencia de Mn^{3+} y Mn^{2+} .

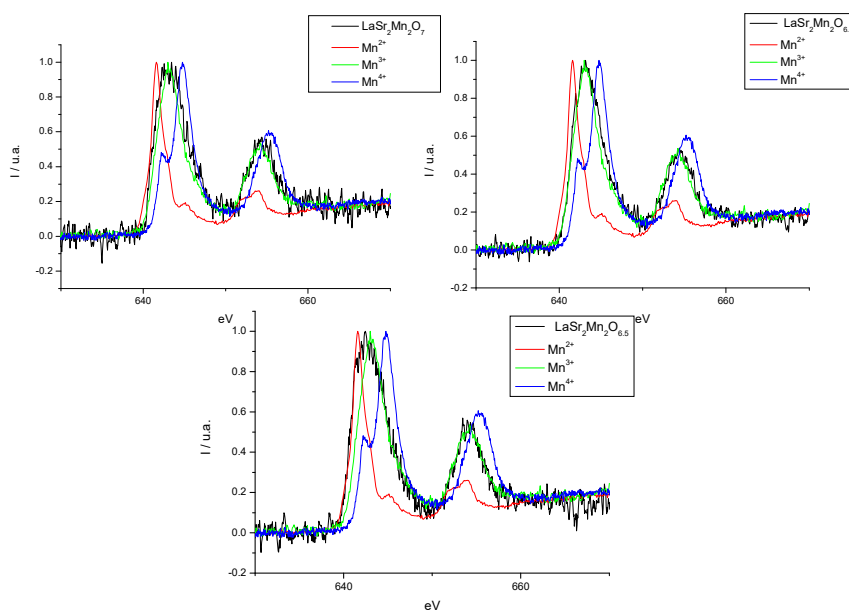


Figura V.40.- Borde $L_{2,3}$ del Mn de las muestras (a) $LaSr_2Mn_2O_7$; (b) $LaSr_2Mn_2O_{6.5}$; (c) $LaSr_2Mn_2O_{6.12}$. En todos los casos, los espectros se representan junto con los patrones característicos de los estados de oxidación Mn^{4+} , Mn^{3+} y Mn^{2+} .

Además, la relación de intensidades entre las líneas L_3 y L_2 (Tabla. V.3.4.) es coherente con los estados de oxidación esperados de acuerdo con las composiciones nominales.

Tabla V.3.4.-Relación L3/L2 para la determinación del estado de oxidación del Mn en comparación con las muestras patrón.

MUESTRAS	I (L ₃ /L ₂)		REFERENCIAS	I (L ₃ /L ₂)
LaSr ₂ Mn ₂ O ₇	2.26		LaMnO ₃ (Mn ⁴⁺)	1.8
LaSr ₂ Mn ₂ O _{6.5}	2.44		CaMnO ₃ (Mn ³⁺)	2.48
LaSr ₂ Mn ₂ O ₆	2.7		CaMnO ₂ (Mn ²⁺)	4.66

Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio de las muestras mediante ABF con objeto de obtener información de la distribución de átomos de oxígeno con resolución atómica, así como la presencia o no de fenómenos orden-desorden en la subred aniónica. En la figura V.41.a se muestra la imagen ABF correspondiente a la muestra de partida, LaSr₂Mn₂O₇, a lo largo del eje de zona [1̄10] junto con la imagen HAADF adquirida simultáneamente (figura V.41 b).

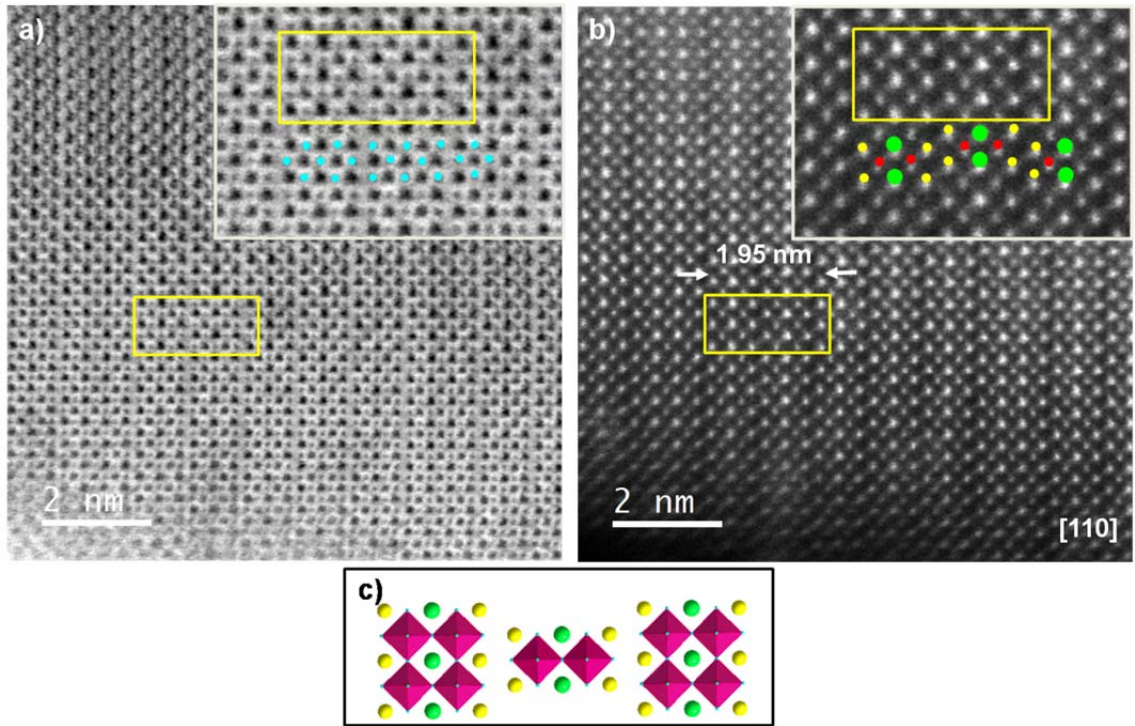


Figura V.41.- (a) Imagen ABF correspondiente a LaSr₂Mn₂O₇ a lo largo de [0̄11]. En el *inset* se muestra una ampliación de la zona marcada en amarillo, en la que se indican las posiciones de los átomos de oxígeno; (b) imagen HAADF adquirida simultáneamente. En el *inset* se muestra una ampliación de la zona marcada en amarillo, en la que se marcan las posiciones de los cationes; (c) modelo esquemático de la estructura a lo largo de la proyección [0̄11].

Puede observarse que entorno a los cationes Mn siempre aparecen cuatro contrastes grises que corresponderían, de acuerdo con el modelo esquemático en figura V.41 c, a las posiciones de los átomos oxígeno en esta proyección. A priori, esta imagen sugiere que todas las posiciones correspondientes a los átomos de oxígeno están ocupadas ya que no se observan cambios bruscos en el contraste y/o ausencia de las mismas. En la figura V.42 a se muestra una imagen ABF a lo largo del eje de zona [010]. De nuevo puede observarse, de acuerdo con el modelo en la figura V.42 c, que todas las posiciones oxígeno visibles en esta proyección están presentes.

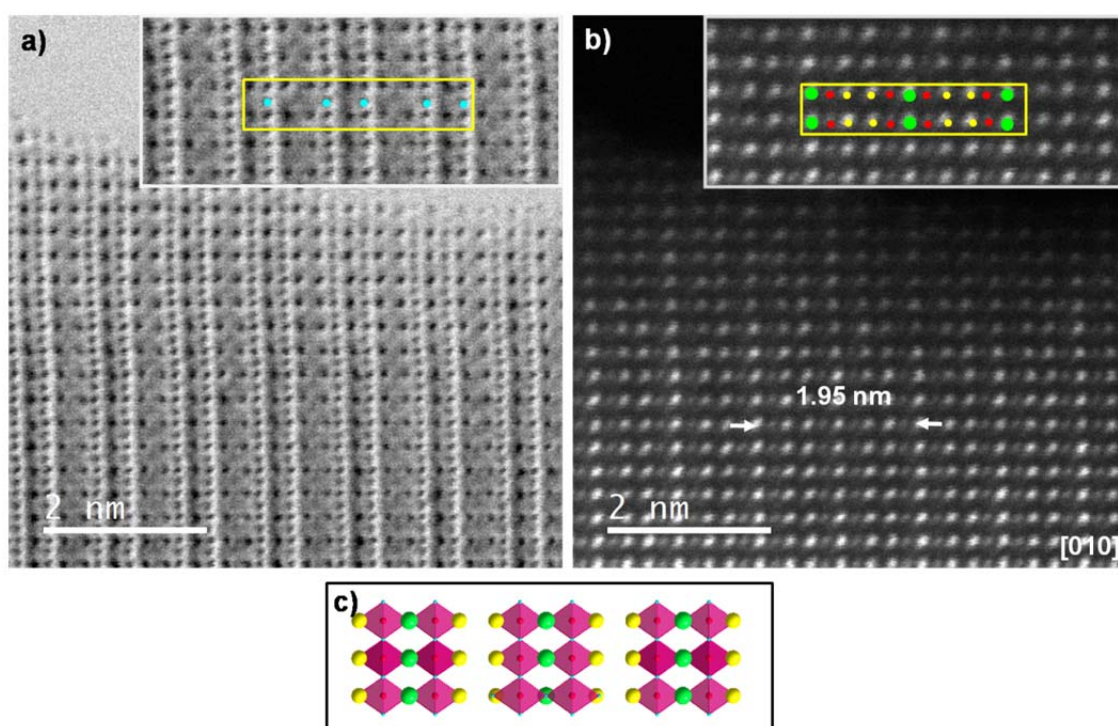


Figura V.42.- (a) Imagen ABF correspondiente a la muestra de composición $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ a lo largo del eje de zona [010]. En el *inset* se muestra una ampliación de la zona marcada en amarillo, en la que se marcan las posiciones de los átomos de oxígeno; (b) imagen HAADF adquirida simultáneamente. En el *inset* se muestra una ampliación de la zona marcada en amarillo, en la que se marcan las posiciones de los cationes; (c) modelo esquemático de la estructura a lo largo de la proyección [010].

En el caso de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$, la figura V.43 muestra una imagen característica a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}1]$. En primer lugar, hay que resaltar la baja calidad de la imagen debido a los cambios de espesor de la muestra que no permiten visualizar siempre los átomos de oxígeno. A pesar de estas circunstancias, la imagen parece indicar que en las posiciones correspondientes a estos átomos siempre aparece

contraste gris (tanto en posiciones ecuatoriales como apicales marcadas en el *inset*). Como quiera que el contenido en oxígeno es menor que en la muestra de partida, la situación más probable es que las vacantes oxígeno estén distribuidas al azar.

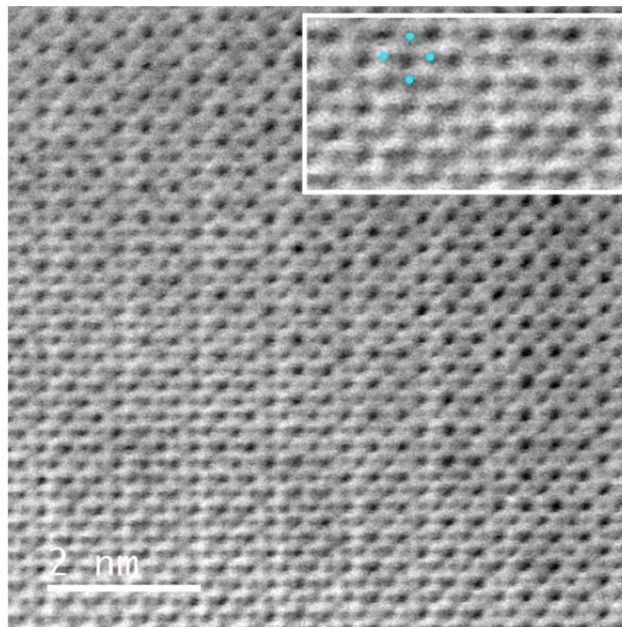


Figura V.43.- (a) Imagen ABF correspondiente a $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ a lo largo de $[100]$. En el *inset* se muestra una zona ampliada.

Esta situación estaría de acuerdo con los datos estructurales que se han descrito hasta el momento y que sugieren que los átomos de oxígeno se eliminan de la posición apical central de los octaedros $[\text{MnO}_6]_0$, si bien no se ha detectado orden a largo alcance que permita establecer un modelo ordenado de octaedros y pirámides de base cuadrada. El hecho de que la imagen ABF no permita identificar columnas en las que no haya átomos de oxígeno confirmaría la distribución desordenada de las vacantes. Además, se ha llevado a cabo el estudio de ABF a lo largo del eje de zona $[010]$, ya que a lo largo de esta proyección, aunque no es posible distinguir los oxígenos apicales, si sería posible distinguir los ecuatoriales (ver modelo esquemático representado en el *inset* de la figura V. 44). De este modo, la figura V.44 a corresponde a una imagen característica de $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ a lo largo de $[010]$, en la que pueden observarse con claridad dos tipos de columnas atómicas. Por una parte, columnas en las que solapan átomos de Mn, La, Sr y O y otras únicamente de átomos de oxígeno correspondientes, de acuerdo con el modelo, a las posiciones ecuatoriales de los octaedros. Puede observarse, de nuevo, la ausencia de cambios bruscos en el contraste lo que sugiere que no parece que el

mecanismo de reducción tenga lugar a través de las posiciones ecuatoriales de los átomos de oxígeno, al menos de manera ordenada.

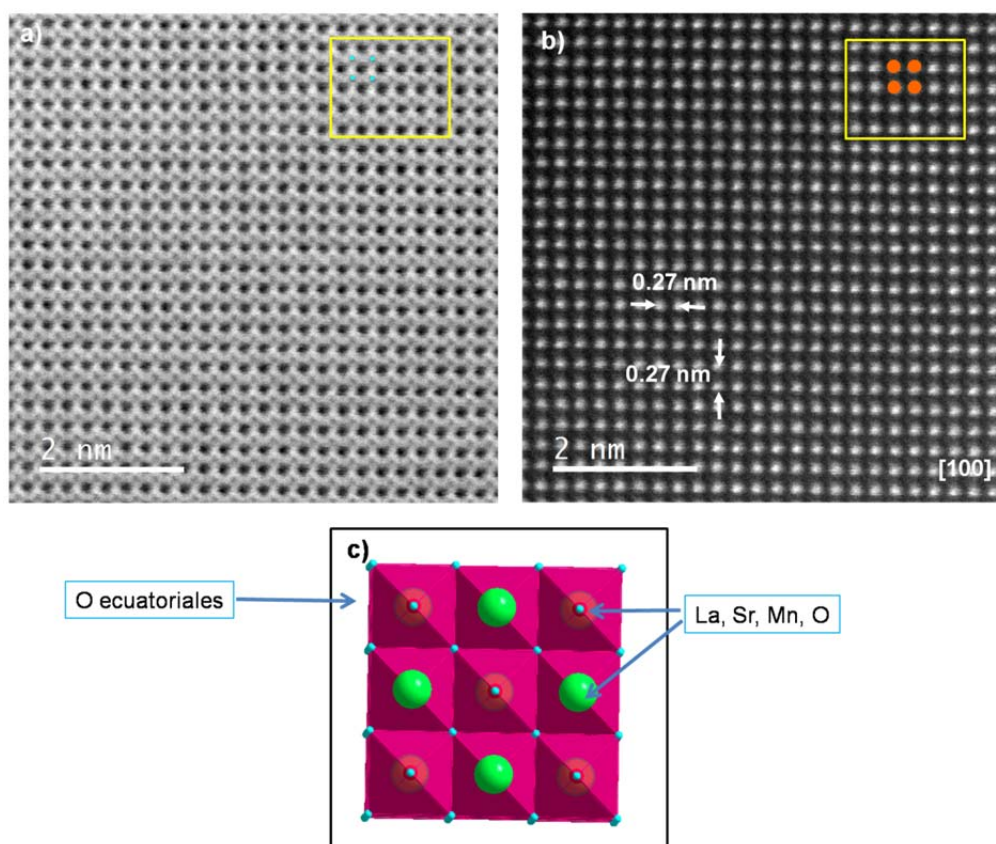


Figura V. 44.- (a) Imagen ABF correspondiente a $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ a lo largo de $[100]$. En la parte superior izquierda se han marcado en azul las posiciones de los oxígenos ecuatoriales; (b) imagen HAADF adquirida simultáneamente. En la parte superior derecha se han marcado en naranja las posiciones de los cationes y oxígenos apicales; (c) modelo esquemático de la estructura en esta proyección. Se marcan las posiciones de los cationes y de los átomos de oxígeno.

Para terminar, el estudio ABF realizado en la fase de menor contenido en oxígeno $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.15}$ pone de manifiesto diferencias sutiles con respecto a las muestras de mayor contenido en oxígeno. La figura V.45 muestra una imagen ABF característica del eje de zona $[0\bar{1}1]$, junto con la correspondiente imagen HAADF. Puede observarse que sistemáticamente aparecen posiciones oxígeno sin ocupar en la posición central del bloque tipo P, es decir, en la posición correspondiente al oxígeno apical común de los dos octaedros $[\text{MnO}_6]_0$ del bloque P. La eliminación de esta posición conduce a la formación de dos pirámides enfrentadas (esquemáticamente representadas sobre la imagen ampliada) lo que estaría de

acuerdo con el modelo de orden de vacantes propuesto a partir del estudio de difracción de neutrones.

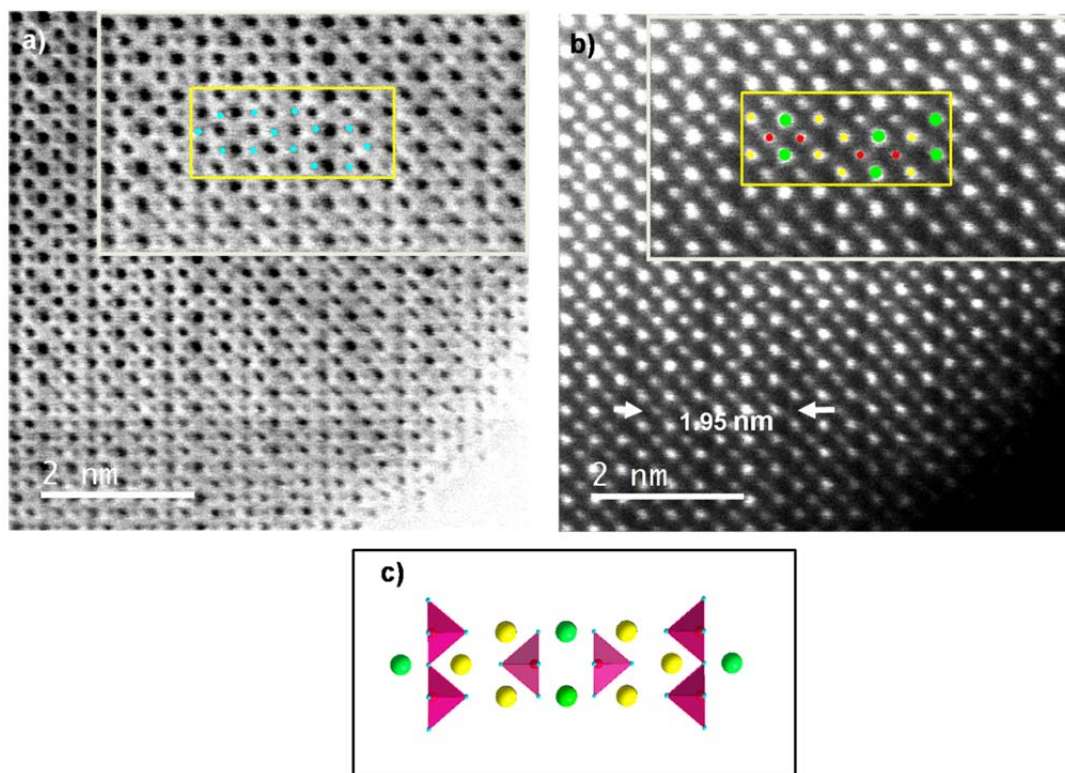


Figura V. 45.- (a) Imagen ABF correspondiente a $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$ a lo largo de $[011]$. En el *inset* se muestra una zona ampliada de la imagen, en la que se marcan las posiciones de los átomos de oxígeno; (b) imagen HAADF adquirida simultáneamente. En el *inset* se muestra una zona ampliada de la imagen, en la que se marcan las posiciones de los cationes; (c) modelo esquemático de la estructura a lo largo de la proyección $[0\bar{1}1]$.

V.3.5. Propiedades eléctricas y magnéticas

$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

La figura V. 46 presenta la resistencia eléctrica en ausencia de campo (0 T) y en presencia de un campo magnético de 8.5 T en la muestra $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. De acuerdo con resultados previos,^[41,42] esta fase muestra un aumento de la resistencia a 225 K, relacionado con la aparición de un estado de orden de cargas (OC). Al seguir disminuyendo la temperatura, la resistencia sin campo muestra un aumento brusco y aparece un pico ancho centrado a la $T_N \sim 170$ K. A partir de este punto, la resistencia disminuye al disminuir la temperatura debido a la disminución gradual del estado de OC que desaparece totalmente a 70 K (T_m). Cabe destacar que el material muestra histéresis en las medidas de enfriamiento y calentamiento en la región de temperatura de $5 < T < 225$ K. Este comportamiento podría estar

relacionado con la diferente velocidad de aparición y desaparición del estado de OC.^[43] En presencia de un campo magnético de 8.5 T, el comportamiento anterior cambia, observándose la aparición de un porcentaje del 125% de MR a 170 K.

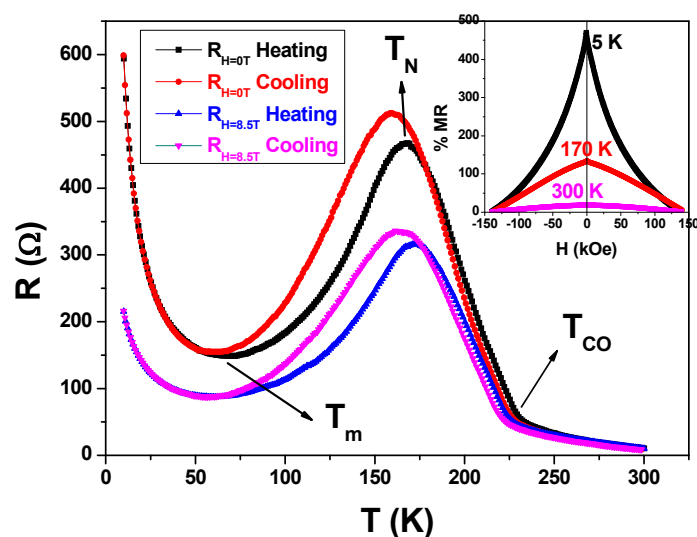


Figura. V.46.- Resistencia frente a la temperatura, en ausencia de campo magnético externo y para un campo de 8.5 T.

En cuanto al comportamiento magnético, la figura V.37 muestra las curvas de imanación $M(H)$ a distintas temperaturas. A campos magnéticos bajos, se observa un ciclo de histéresis abrupto. Aunque este comportamiento es característico de materiales FM, hay que mencionar que el ciclo no llega a saturarse ya que la imanación cambia linealmente con el campo aplicado en la región de alto campo. Este comportamiento indica que hay una segunda contribución a la imanación total que, de acuerdo con varios autores, debe ser AFM.^[44-47] La coexistencia de clusters FM en una matriz AFM en óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita está relacionada con el fenómeno de separación de fases.^[48,49] La contribución FM de la fase $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ se puede obtener eliminando el comportamiento lineal en la región de alto campo. Así puede obtenerse el valor de la magnetización de saturación, m_s , que es 2.7 emu/g (0.26 μ_B) a 5 K. Este valor corresponde a un 7% de fase FM. A una temperatura de 298 K el valor de m_s es 0.021 μ_B (0.22 emu/g), lo que indica que a temperatura ambiente sigue habiendo interacciones FM, en este caso débiles. La presencia de esta fracción FM confirma el fenómeno de separación de fases en el término $n=2$ de la serie RP, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

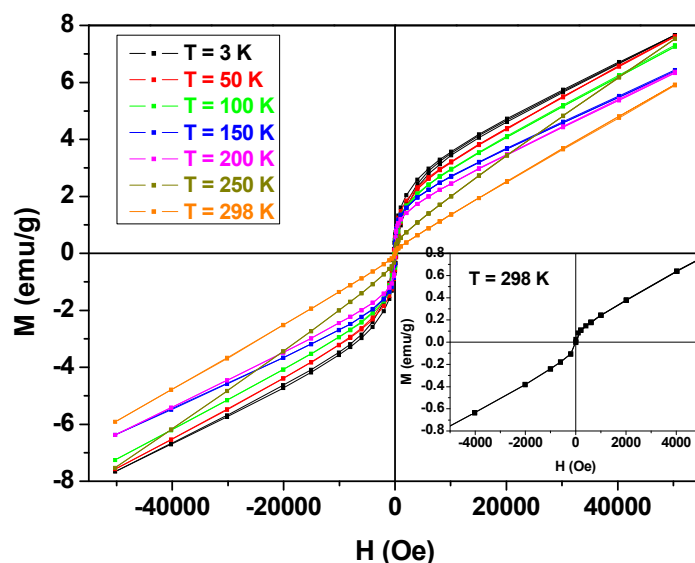


Figura. V.47.- Curvas de imanación a distintas temperaturas, indicadas en la propia figura.

En este punto hay que recordar, tal y como se comentó en la introducción, que Battle *et al*^[15] indican que $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ está en realidad constituido por una mezcla de fases, tanto desde el punto de vista composicional y estructural como magnético. Por una parte, una fase AFM mayoritaria (81%) con $T_N \sim 211$ K de composición $\text{Sr}_{2.04}\text{La}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_7$, y otra FM, minoritaria (19%), con $T_C \sim 126$ K de composición $\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$. En nuestro caso, la caracterización composicional y estructural está de acuerdo con una fase pura de composición $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. Además, hay que remarcar que el comportamiento magnético también apoya la presencia de una sola fase. Efectivamente, la fracción FM no solo está presente a 126 K, sino también a temperatura ambiente (ver el *inset* de la figura V.47). Obviamente, esta fracción FM a temperatura ambiente no puede proceder de una fase secundaria, similar a la que describen Battle *et al*, sino que, de acuerdo con los resultados composicionales y estructurales descritos, debe de estar relacionada con un comportamiento intrínseco. Por tanto, el óxido $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ es una fase químicamente pura que, desde el punto de vista magnético, presenta separación de fases y está constituida por una fase AFM mayoritaria (93%), con $T_N \sim 170$ K, y otra FM (7%), con $T_N \sim 300$ K.

Fases reducidas: $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$

En cuanto al comportamiento eléctrico y propiedades de magnetotransporte se deterioran claramente con la introducción de vacantes aniónicas. De hecho, los valores de resistencia son demasiado altos para ser medidos.

En lo que se refiere al comportamiento magnético, en la figura V.48 se representan las medidas $M(H)$ frente al campo magnético a 3 K para ambas composiciones en oxígeno, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$, junto con la muestra de partida $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. Puede observarse, que la imanación disminuye al introducir vacantes aniónicas. La contribución FM disminuye y desaparece en $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$. Esta situación puede entenderse de acuerdo con las características cristal químicas de estas fases. Así, para $y=6.5$, de acuerdo con los datos de EELS (figura V.40.b y tabla V.4.3) todo el Mn está en estado de oxidación Mn^{3+} y ocupa posiciones octaédrica y piramidal de base cuadrada al 50%, de acuerdo con los datos de DN. Para una coordinación piramidal de base cuadrada la configuración más probable del Mn es de bajo spin (cita) ($3d^4$) y, por tanto, no se espera momento magnético.

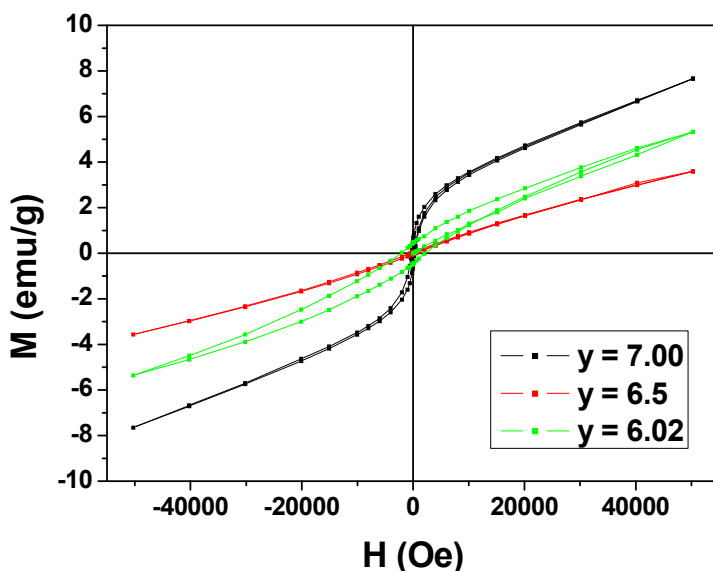


Figura. V.48.- Curvas de imanación para los tres materiales estudiados del sistema $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_y$.

Por este motivo, el pequeño momento magnético observado debe de estar relacionado con las interacciones AFM de los iones Mn^{3+} en coordinación octaédrica a través de superintercambio, ya que los dos spines están despareados

para la coordinación octaédrica. Esto se confirma con el valor negativo de la constante de Curie-Weiss de acuerdo con un comportamiento AFM. Cuando la concentración aniónica disminuye, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.12}$, se produce un aumento del momento magnético. Este hecho, debe de estar relacionado con la presencia de Mn^{2+} , de acuerdo con el análisis EELS realizado (figura V.40 c y tabla V.4.3). Además, la presencia de interacciones $\text{Mn}^{2+}\text{-O-Mn}^{3+}$ también está de acuerdo con el valor positivo de la constante de Curie-Weiss.

V.4 Caracterización estructural del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$

El comportamiento químico y estructural del sistema dopado con Ca es diferente al del Sr. En primer lugar, cabe destacar la mayor dificultad de estabilizar compuestos ricos en La. Así, el compuesto $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, equivalente al $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ que acabamos de estudiar, no se ha podido estabilizar como fase pura,^[19] debido a la segregación de una fase tipo perovskita. Efectivamente, de acuerdo con la bibliografía, la disolución sólida $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ^[18, 48] solo da lugar a fases puras en el margen de composición $0.6 < x < 1.0$, aunque estudios microestructurales ponen de manifiesto la existencia de intercrecimientos desordenados entre los bloques tipo P y RS. En este trabajo hemos preparado la fase de composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$, es decir, $x=0.5$ en la disolución sólida $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, y se ha estudiado, de forma análoga al sistema de Sr, cómo se acomodan las variaciones de composición en la subred aniónica, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$.

V.4.1. Difracción de RX

En la sección experimental se muestran los diagramas de difracción de RX correspondientes a las muestras de composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$. El diagrama correspondiente a la fase de partida, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ puede asignarse de acuerdo con una celda ortorrómbica $\text{Cmc}2_1$ de parámetros $a=1.931577$, $b=0.536824$ y $c=0.524031$ nm, como en el caso de las fases $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ^[50] y $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.6 < x < 1$).^[51,52] En el caso del óxido de composición similar, $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{2.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, L. Al Benderski *et al* proponen una celda de simetría tetragonal $I4/mmm$, igual que en el sistema de Sr anteriormente descrito, si bien el estudio mediante difracción de electrones sugiere que existe una distorsión ortorrómbica, por lo que se propone el grupo espacial $\text{Cmc}2_1$. Este aumento de la distorsión en el término RP $n=2$ cuando se sustituye Ca por Sr es, por otra parte, similar al que ocurre en las fases tipo perovskita CaMnO_3 y SrMnO_3 .^[53,54] Los diagramas de DRX correspondientes a las fases reducidas, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$, son muy parecidos a los de la fase de partida y sugieren, como en el caso del sistema con Sr, un proceso de reducción topotáctico.

En efecto, en la representación conjunta de los tres difractogramas (figura V.49) puede observarse que la reflexión (200) ($d_{hkl} \sim 1.95$ nm), característica del término $n=2$, aparece en los tres. A pesar de la similitud entre ellos, también cabe destacar la aparición de características adicionales en las fases reducidas. De este modo, puede apreciarse, ver *inset* figura V.49, el desdoblamiento de los máximos de difracción (020) así como el desplazamiento de las reflexiones (1000) y (312) hacia valores de 2θ menores. Para el contenido en oxígeno menor ($O_{6.25}$), estas diferencias se acentúan y la reflexión ancha que aparece en torno a $2\theta=46^\circ$ se convierte claramente en un máximo bien definido.

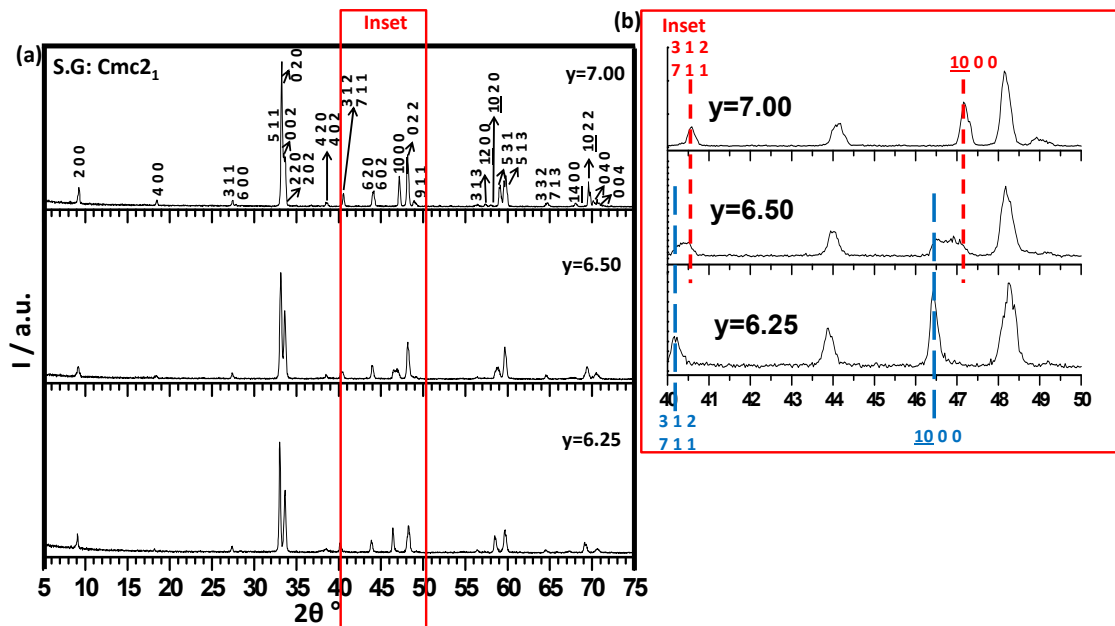


Figura V.49.- Representación conjunta de los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a $La_{0.5}Ca_{2.5}Mn_2O_7$ ($y=7$), $La_{0.5}Ca_{2.5}Mn_2O_{6.5}$ ($y=6.5$) y $La_{0.5}Ca_{2.5}Mn_2O_{6.25}$ ($y=6.25$).

El ajuste mediante el método Rietveld del diagrama de difracción de rayos X de la fase $La_{0.5}Ca_{2.5}Mn_2O_7$ conduce a un refinamiento de la fase de grupo espacial $Cmc2_1$ con parámetros $a=0.193181(2)$, $b=5.37302(1)$, $c=5.34387(3)$ nm y que muestra un buen acuerdo con el experimental, resultando unos valores de los factores de acuerdo de $R_{wp}=0.0395$, $R_p=0.0274$ y $\chi^2=2.398$ (figura V.50). En este ajuste se ha considerado que las posiciones A del bloque tipo RS están ocupadas por Ca, mientras que el resto del Ca y el La ocupan la posición A del bloque tipo perovskita de acuerdo con la información HAADF e EELS que mostraremos más adelante. Aun cuando los datos experimentales sugieren que el esqueleto

estructural básico se mantiene en las fases reducidas, los intentos de ajuste de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras reducidas no tuvieron éxito. En este sentido, con objeto de obtener una información estructural más precisa que permita entender cómo se acomodan las posiciones aniónicas sin ocupar, tal y como se realizó en las fases con Sr, se ha llevado a cabo un estudio mediante difracción de neutrones, así como de SAED y TEM para las tres composiciones.

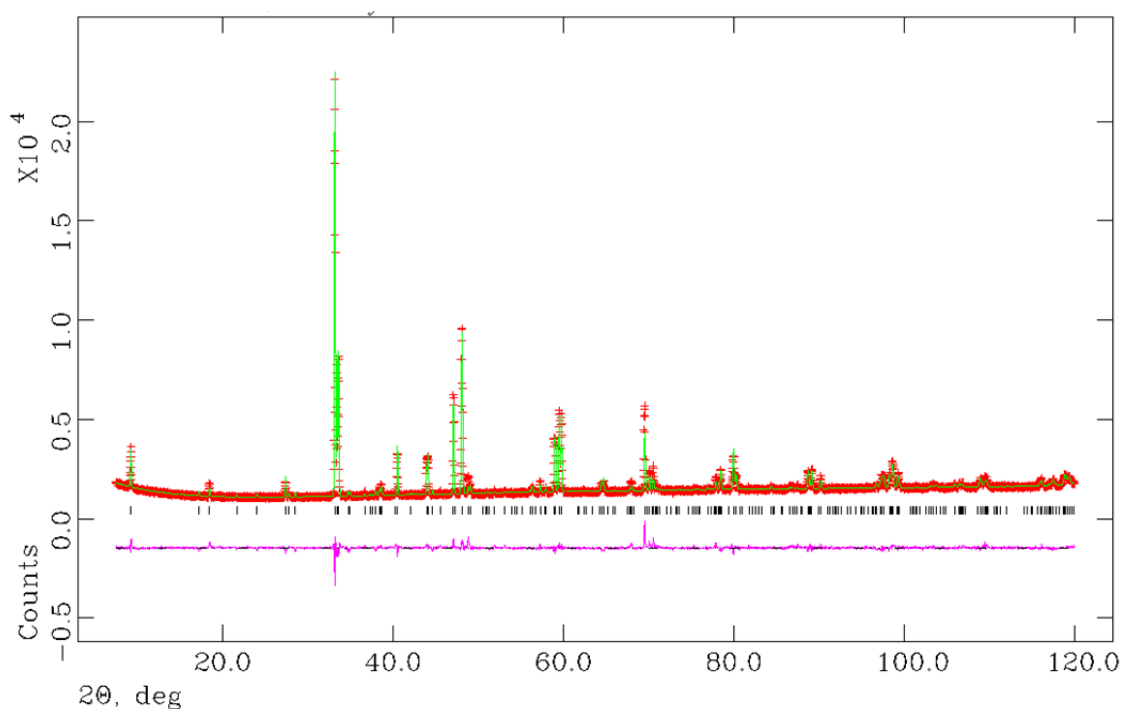


Figura V.50.- Diagrama de difracción de rayos X y perfil del ajuste Rietveld correspondientes a la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$. La línea sólida en fucsia muestra la diferencia entre los datos experimentales y calculados. Las barras verticales indican las reflexiones permitidas para el grupo espacial $\text{Cmc}2_1$.

V.4.2. Difracción de neutrones y microscopia electrónica de transmisión (SAED y HREM)

Difracción de neutrones $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$

En la figura V.51 se muestra el diagrama de difracción de neutrones (en rojo) de la fase de partida $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Dicho diagrama se puede asignar a una celda ortorrómbica (S.G. Cmc21) de parámetros de red $a=1.93154(4)$ nm, $b=0.53683(1)$ nm y $c=0.53403(1)$ nm de acuerdo con los datos de difracción de RX. En esta figura también se muestra el ajuste final del refinamiento de neutrones (en verde). Puede observarse buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo propuesto ($R_{\text{wp}}= 0.0480$, $R_p= 0.0352$ y $\chi^2= 2.852$). Los parámetros estructurales finales del refinamiento se recogen en la Tabla V.4.1 mientras que las distancias seleccionadas y ángulos de enlace se muestran en las tablas V.4.2 y V.4.3, respectivamente.

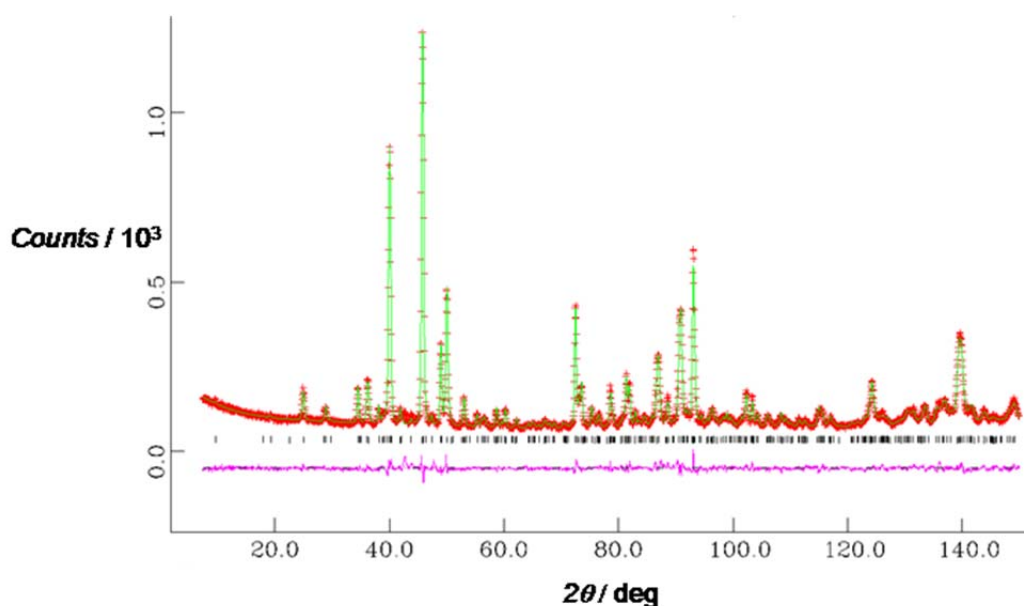


Figura V.51.- Diagrama de DN y Perfil del ajuste Rietveld correspondientes a la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$. La línea sólida en fucsia muestra la diferencia entre los datos experimentales y calculados. Las barras verticales indican las reflexiones permitidas para el grupo espacial Cmc21.

Tabla V.4.1. Posiciones atómicas refinadas por DN de la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Elemento	Posición	x	y	z	$10^4 \cdot U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
La	4a	0.5	0.7560(13)	0.8061(25)	73(1)
Ca1	4a	0.5	0.7560(13)	0.8061(25)	73(1)
Ca2	8b	0.31444(17)	0.7460(11)	0.8299(18)	69 (11)
Mn	8b	0.10060(20)	0.7572(15)	0.8088(21)	75(8)
O1	4a	0	0.7054(10)	0.8108(24)	74(13)
O2	8b	0.08917(15)	0.0278(9)	1.0396830(1)	56(1)
O3	8b	0.10508(14)	0.5214(11)	0.0795(10)	157(10)
O4	8b	0.19643(14)	0.7884(8)	0.8083(17)	104(1)

Tabla V.4.2. Distancias de enlace (en nm) seleccionadas de la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Mn-O1	0.1963(4)
Mn-O2	0.1918(10)
Mn-O2	0.1857(11)
Mn-O3	0.1923(11)
Mn-O3	0.1935(11)
Mn-O4	0.1859(5)
La/Ca(1)-O1	0.2956(8)
La/Ca(1)-O1	0.2412(8)
La/Ca(1)-O1	0.2653(16)
La/Ca(1)-O1	0.2703(16)
La/Ca(1)-O2 x 2	0.2454(8)
La/Ca(1)-O2 x 2	0.2704(9)
La/Ca(1)-O3 x 2	0.2878(10)
La/Ca(1)-O3 x 2	0.2648(8)
Ca(2)-O2	0.2469(6)
Ca(2)-O2	0.2834(7)
Ca(2)-O3	0.2525(9)
Ca(2)-O3	0.2401(8)
Ca(2)-O4	0.2294(4)
Ca(2)-O4	0.2468(7)
Ca(2)-O4	0.2922(7)
Ca(2)-O4	0.2800(12)
Ca(2)-O4	0.2570(12)

Tabla V.4.3. Ángulos de enlace seleccionados para la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

O1-Mn-O2	89.4(4)
O1-Mn-O2	88.5(5)
O1-Mn-O3	87.0(4)
O1-Mn-O3	86.4(4)
O1-Mn-O4	177.0(5)
O2-Mn-O2	90.7(4)
O2-Mn-O3	91.2(5)
O2-Mn-O3	175.83(31)
O2-Mn-O4	92.7(4)
O2-Mn-O3	175.1(4)
O2-Mn-O3	89.8(5)
O2-Mn-O4	93.5(4)
O3-Mn-O3	88.0(33)
O3-Mn-O4	90.9(4)
O3-Mn-O4	91.4(4)
Mn-O1-Mn	163.7(5)
Mn-O2-Mn	162.7(4)
Mn-O3-Mn	169.2(6)

En el refinamiento estructural, el catión Ca^{2+} ocupa de forma preferente las posiciones de coordinación 9, Ca(2), en los bloques tipo RS mientras que el calcio restante, Ca(1), se distribuye junto con el La en las posiciones de coordinación 12 de los bloques tipo perovskita. En este sentido, los parámetros isotrópicos de temperatura del La y del Ca en el bloque perovskita se refinaron juntos. En este punto, es importante destacar que el refinamiento de la relación La/Ca en los bloques tipo perovskita conduce a un factor de ocupación de 0.49/0.51, respectivamente, y está, por tanto, de acuerdo con la composición nominal de estos bloques.

La estructura resultante del refinamiento Rietveld de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente se muestra en la figura V.52. Puede apreciarse con claridad la distorsión ortorrómbica de la fase a partir del giro de los octaedros a lo largo del eje largo de la estructura. Como ya se ha comentado, las posiciones A de los bloques perovskita estarían ocupadas por La y Ca. Este hecho debe de jugar un papel importante en la distorsión como consecuencia de su carga y tamaño diferente. De este modo, cada catión tiene asociada una distorsión generando cambios locales en el giro de los octaedros y de ahí que pequeñas variaciones de composición puedan generar cambios en la simetría. Las pequeñas diferencias

observadas entre las intensidades experimentales y calculadas para algunas reflexiones pueden deberse a problemas de orientación preferencial.

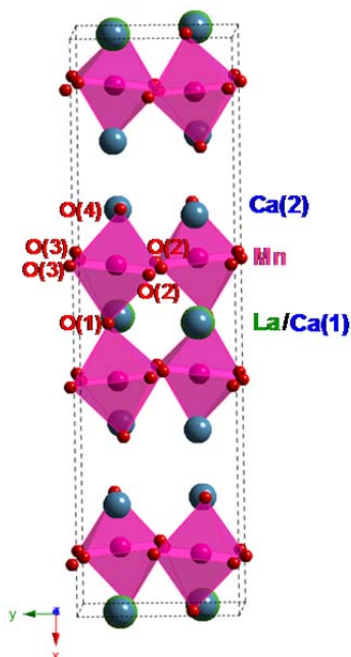


Figura V.52.- Modelo estructural resultante para la fase $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

A partir de este estudio y teniendo en cuenta por una parte, los dos posibles modelos de orden de vacantes oxígeno en las fases RP, apicales y ecuatoriales, y, por otra, una distribución desordenada de los mismos, se trataron de refinar los datos de difracción de neutrones para $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{MnO}_6$. Sin embargo, en ninguna de las situaciones propuestas se llegó a un acuerdo razonable sugiriendo la existencia de características estructurales adicionales que no era posible resolver con los datos disponibles hasta el momento. Por esta razón, se llevó a cabo una caracterización microestructural mediante SAED y HREM.

V.4.2.1. SAED y HREM

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$

El estudio SAED correspondiente a la fase de partida pone de manifiesto la presencia de un término $n=2$ de simetría ortorrómbica (S. G. Cmc21) de acuerdo con los datos de difracción de RX y neutrones.

En la figura V.53 se muestran tres diagramas SAED representativos de la fase $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ a lo largo de $[001]$, $[0\bar{1}1]$ y $[100]$. A diferencia de las fases con Sr, en la figuras V.53 a y b cabe destacar la ausencia de *streaking* difuso a lo largo de la

dirección [100] (eje largo, a), lo que sugiere la presencia de un intercrecimiento ordenado a largo alcance entre dos bloques tipo P y un bloque tipo RS. Este hecho contrasta con la información bibliográfica para otros términos $n=2$ y la fase de composición similar $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{2.4}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [51] en los que es frecuente la aparición de intercrecimientos desordenados entre los bloques P y RS.

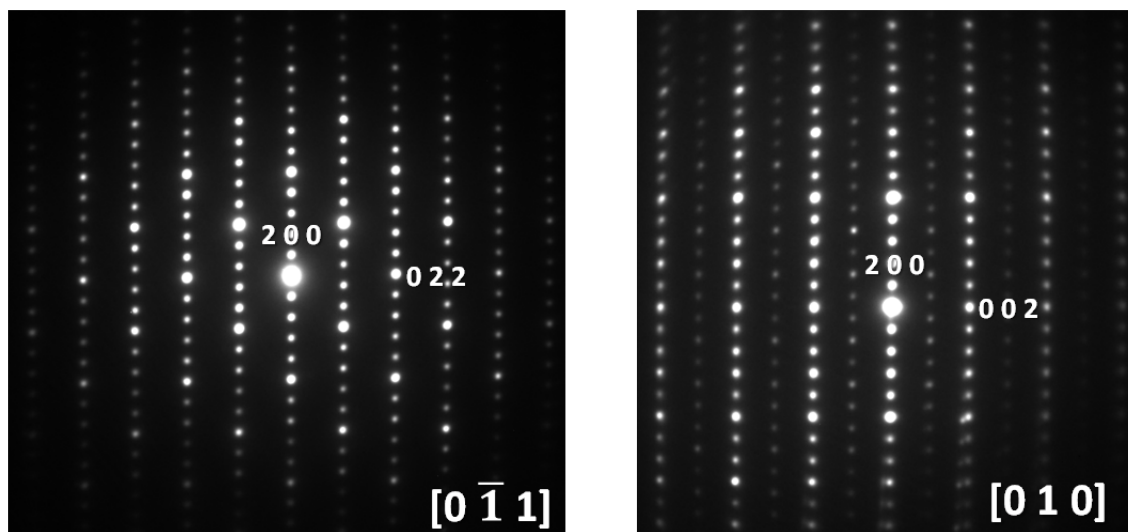


Figura V.53.- SAED Correspondientes al compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$, a lo largo de los ejes de zona a) $[0\bar{1}1]$ b) $[010]$.

Por otra parte, también es importante resaltar que en el diagrama SAED a lo largo de [100] (Figura V.53 c), no se observan reflexiones adicionales que reflejen fenómenos orden-desorden adicional en el plano base. Esta situación contrasta con la que Greenblatt *et al* [51] mostraron en $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{2.4}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ya que el diagrama SAED a lo largo de este eje de zona mostraba máximos adicionales a lo largo de (021) y $(01\bar{2})$. Los autores tratan de explicar estos máximos adicionales como una modulación inconmensurable debida, probablemente, al fenómeno de orden de cargas entre los cationes Mn^{3+} y los Mn^{4+} presentes en la estructura. Por otro lado, es importante destacar que las fases estudiadas por dichos autores no tienen en cuenta la ligera deficiencia aniónica que detectan mediante iodometría, obviando la posibilidad de que la aparición de estos máximos estuviera relacionada con la disminución del contenido en oxígeno.

El conjunto de resultados derivados del estudio SAED sugiere que se ha estabilizado el término $n=2$ libre de defectos y/o fenómenos locales asociados a la presencia de orden-desorden a corto alcance. El estudio mediante HREM confirma

esta situación. Así, en la figura V.54 se muestra una imagen HREM característica a lo largo de $[0\bar{1}1]$. En ella se miden las periodicidades, mutuamente perpendiculares, de 0.38 y 1.98 nm, características del término RP $n=2$ correspondientes al intercrecimiento ordenado de dos bloques P y uno tipo RS (marcados en la figura). Además, se ha realizado un cálculo de imagen teniendo en cuenta las posiciones atómicas derivadas del refinamiento de neutrones. Puede observarse un buen acuerdo entre la imagen experimental y calculada (insertada en la imagen) para unas condiciones de espesor y de foco de $\Delta f=-170$ y $\Delta t=27$ Å, respectivamente.

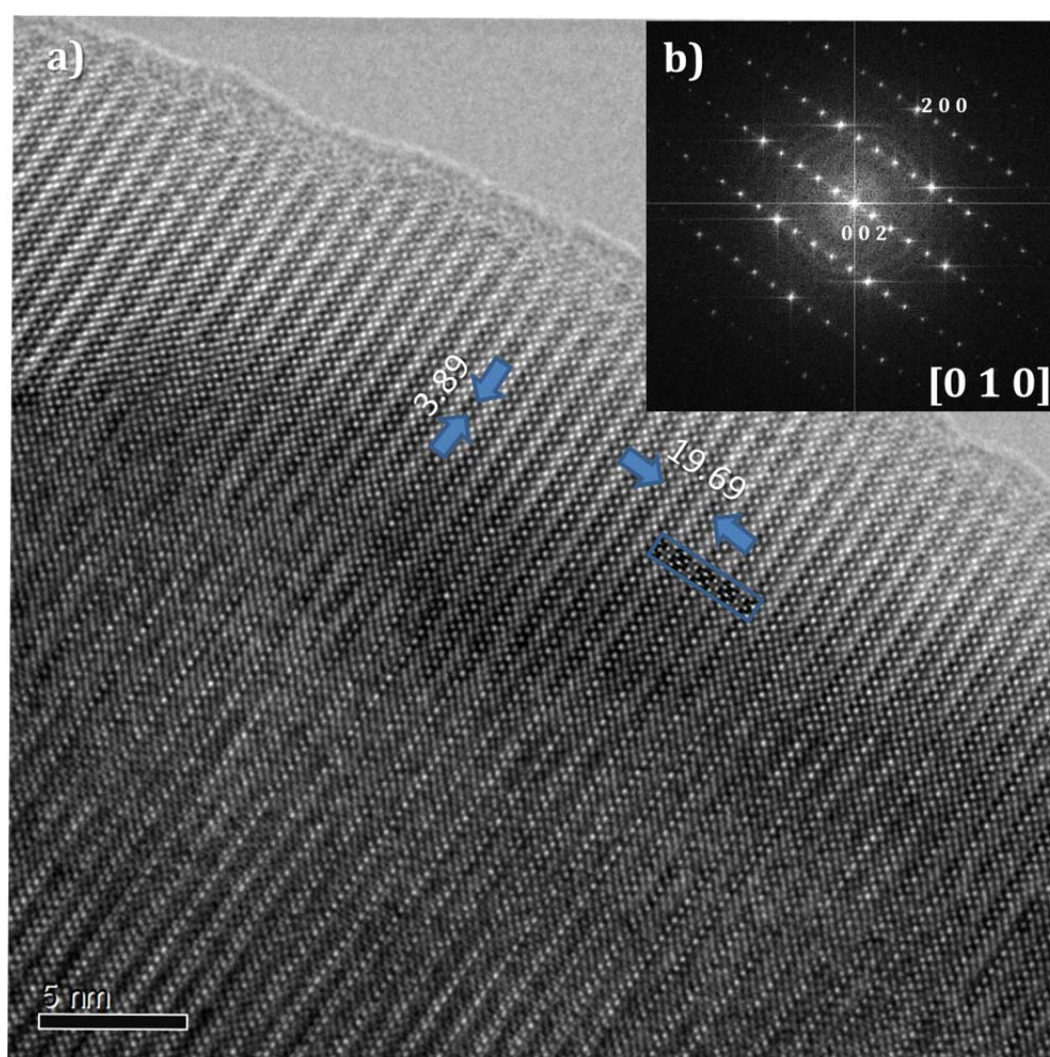


Figura V.54.- Imagen HREM característica de la fase de composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}1]$ y su FFT correspondiente. Se ha insertado el cálculo de imagen.

La_{0.5}Ca_{2.5}Mn₂O_{6.5} y La_{0.5}Ca_{2.5}Mn₂O_{6.25}

El estudio SAED correspondiente a las fases reducidas pone de manifiesto una situación más compleja que la de la fase de partida.

Por una parte, los diagramas SAED que contienen el eje largo de la estructura son idénticos a los de la fase de partida. Es decir, se pueden asignar a un término $n=2$ con simetría ortorrómbica ($Cmc2_1$). En la figura V.55 se muestran los diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona $[0\bar{1}1]$ y $[010]$ correspondientes a la muestra $La_{0.5}Ca_{2.5}Mn_2O_{6.5}$. Los diagramas correspondientes a la fase de menor contenido en oxígeno $La_{0.5}Ca_{2.5}Mn_2O_{6.25}$ son idénticos. En ninguno de los dos casos se observó la presencia de *streaking* difuso, de forma que, como en la muestra de partida, parece que se han estabilizado términos $n=2$ con deficiencia aniónica, sin que se modifique su esqueleto estructural ni se detecte la presencia de fenómenos de orden-desorden, al menos en las proyecciones indicadas.

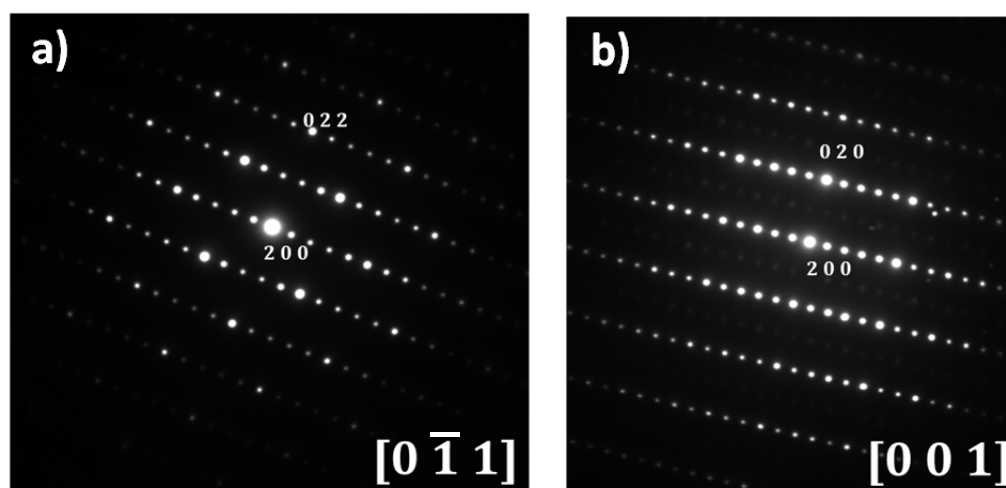


Figura V.55.- Diagramas SAED a lo largo de los ejes de zona a) $[0\bar{1}1]$ y b) $[010]$ correspondientes a la muestra de composición $La_{0.5}Ca_{2.5}Mn_2O_{6.5}$.

Efectivamente, el estudio de HREM confirma la distancia reticular 1.95 nm, característica del eje a del término $n=2$ de la serie RP, a largo alcance sin que se hayan observado intercrecimientos desordenados de otros términos. A modo de ejemplo, en la figura V.56 se muestra una imagen HREM a lo largo de $[0\bar{1}1]$ característica de $La_{0.5}Ca_{2.5}Mn_2O_{6.25}$ que ratifica que el orden a largo alcance en la dirección $[100]$ se mantiene en las fases reducidas.

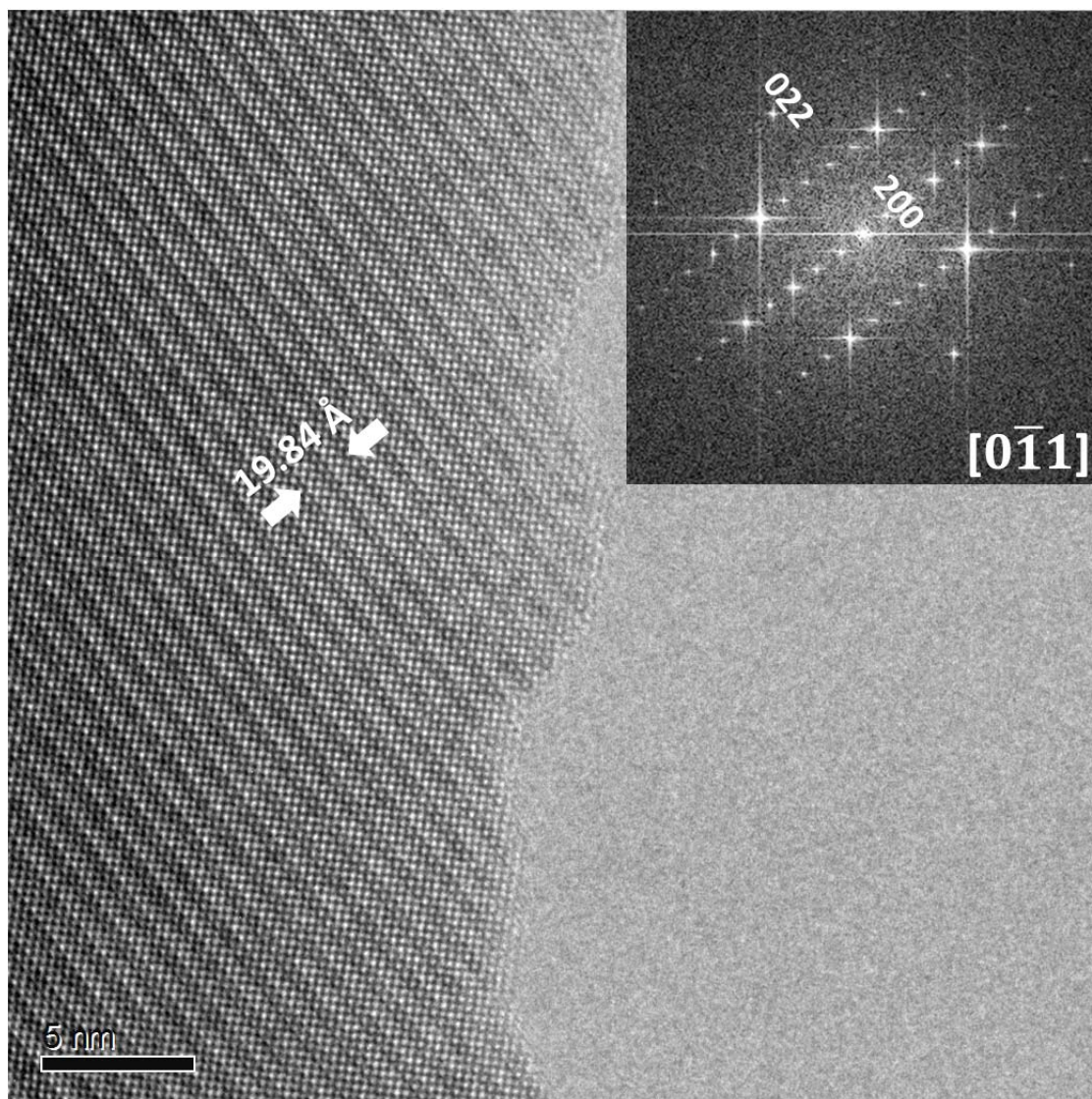


Figura V.56.- Imagen HREM y su correspondiente FFT a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}1]$ para la fase $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$.

Sin embargo, en el plano perpendicular, esta situación cambia ya que aparecen reflexiones adicionales que sugieren la presencia de una nueva superestructura. Así, en la figura V.57 se muestran los diagramas SAED a lo largo del eje de zona $[100]$ correspondientes a $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$. En ambos diagramas, además de los máximos más intensos característicos del término $n=2$ en esta proyección, aparecen otros ocho de menor intensidad que rodean a los primeros. Para una mayor claridad, en los *inset* se muestra un detalle ampliado de estos SAED junto con una representación esquemática de los máximos adicionales. Estos ocho máximos difusos pueden separarse en dos conjuntos idénticos de reflexiones, marcados en negro y gris en la representación esquemática, a lo largo de las direcciones, mutuamente perpendiculares, $[0\bar{1}3]$ y $[031]$, respectivamente.

Estos dos conjuntos de reflexiones forman entre si un ángulo de 29° lo que sugiere la presencia de maclas o dominios con distinta orientación. Cabe destacar que las reflexiones adicionales aumentan su intensidad, al aumentar el contenido en oxígeno.

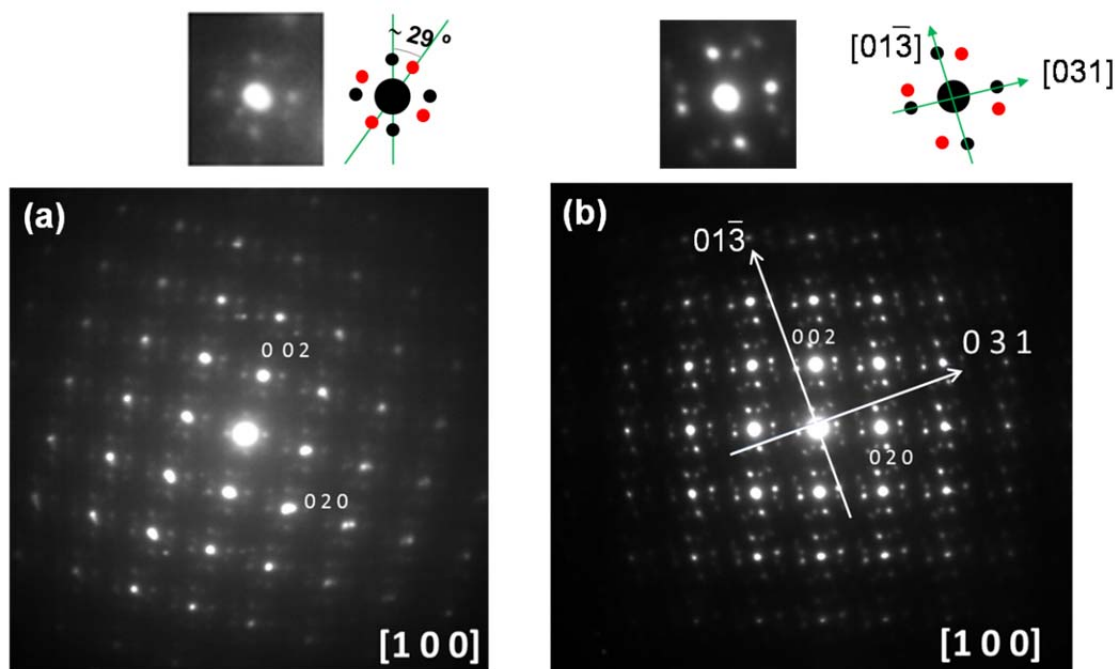


Figura V.57.-Diagramas SAED a lo largo de $[100]$ correspondientes a las fases de composición a) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y b) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$.

En ambos casos, estas reflexiones adicionales conducirían a una periodicidad en el espacio real en torno a 0.86 nm. Con objeto de ampliar esta información, se llevó a cabo el estudio mediante HREM. La figura V.58 es una imagen HREM a lo largo de $[010]$ característica de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$. La FFT correspondiente está de acuerdo con el diagrama SAED de la figura V.57, ya que claramente están presentes los máximos de superestructura. En la imagen se detectan tres tipos de dominios: A, B y C, marcados en la misma. El dominio A se caracteriza por periodicidades de 0.39×0.39 nm, características del plano base de un término $n=2$. Por otro lado, en los dominios B y C, se distinguen periodicidades idénticas de 0.86×0.86 nm pero que no se extienden a lo largo de las direcciones $[010]$ y $[001]$ de la celda básica si no a lo largo de las correspondientes a $[01\bar{3}]$ y $[031]$. Como hemos dicho, los dominios B y C son idénticos en cuanto a microestructura pero presentan una orientación diferente siendo el ángulo entre ellos de 29° . Esta situación está de acuerdo con el estudio SAED (figura V.57 b) y confirma la presencia de superestructura en el

plano de la base a lo largo de $[01\bar{3}]$ y $[031]$. En el caso de la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$, la situación es idéntica pero la superestructura se aprecia con mayor dificultad, de acuerdo con el carácter difuso de las reflexiones en la figura V.57 a.

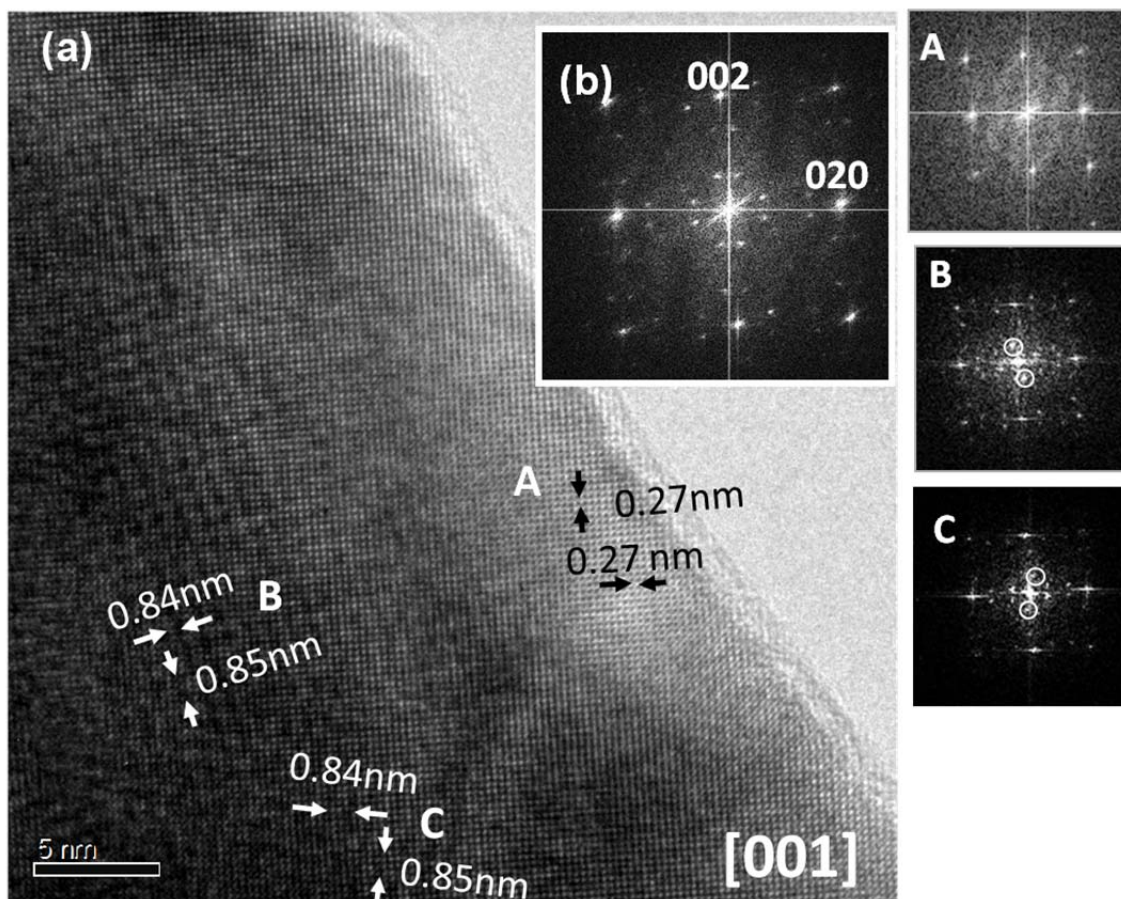


Figura V.58.- (a) Imagen HRTEM y (b) FFT correspondiente, característica de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$ a lo largo de $[001]$. A la derecha se muestran las FFT realizadas en los dominios A, B y C marcados en la imagen.

En este punto, hay que destacar que las reflexiones adicionales que aparecen en los diagramas SAED correspondientes a las fases reducidas son equivalentes a las que muestran Greenblatt *et al* en el sistema $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ^[51] y que atribuyen a un posible fenómeno de orden de cargas entre los cationes Mn^{4+} y Mn^{3+} presentes en el compuesto. En este sentido, podemos descartar el orden de cargas, de acuerdo con el comportamiento magnético que describiremos al final de este capítulo. Dado que las reflexiones adicionales, de carácter difuso, aparecen cuando disminuye el contenido en oxígeno parece lógico pensar que estén relacionadas con la aparición de fenómenos orden-desorden asociados a la acomodación de vacantes oxígeno. Por otra parte, es importante remarcar que los autores anteriores indican en sus

trabajos, que las fases preparadas muestran una cierta deficiencia aniónica, si bien nunca la han considerado a la hora de explicar las reflexiones adicionales.

El conjunto de resultados experimentales mostrados hasta el momento sugiere que la reducción del contenido en oxígeno en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ no se acomoda simplemente por un proceso de distribución de vacantes al azar, sino que se observan cambios tanto en los diagramas de difracción de neutrones como de electrones que sugieren una situación de orden adicional. El estudio mediante SAED y HREM sugiere la formación de una supercelda en el plano base de dimensiones $0.85 \text{ nm} \times 0.85 \text{ nm}$ que se puede generar al eliminar átomos de oxígeno a lo largo de las direcciones $[01\bar{3}]$ y $[031]$, como se representa de forma esquemática en la figura V.59 a. Para generar esta celda se han eliminado los átomos de oxígeno correspondientes a las posiciones ecuatoriales de los octaedros $[\text{MnO}_6]$ (marcados en azul).

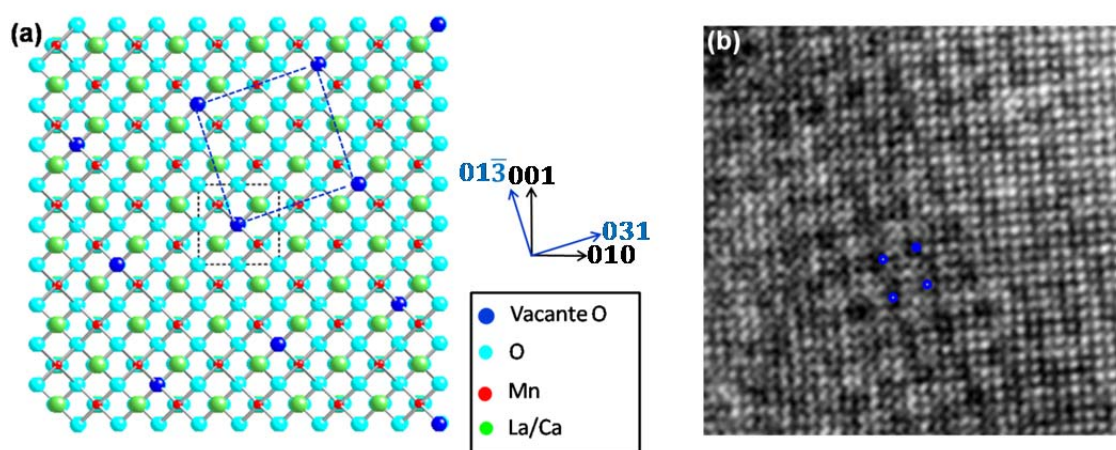


Figura V.59.- (a) Modelo esquemático de eliminación de posiciones oxígeno en la reducción de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$. b) Detalle ampliado de la imagen HREM de la figura V.58. a.

Es importante destacar que, a lo largo de $[100]$, estas posiciones dan lugar a columnas de átomos de oxígeno puras en un término $n=2$, es decir, no solapan con ningún catión de la estructura (ni en posiciones $A = \text{La/Ca}$, ni en posiciones $B = \text{Mn}$). Además, esta supercelda en el plano bc o plano MnO_2 no modifica el parámetro a de la estructura, lo que mantendría el esqueleto estructural básico y haría que los cambios estructurales no fueran visibles en el plano perpendicular, de acuerdo con los datos experimentales. Para una mejor comprensión, en la figura V.59 b se ha incluido una ampliación del dominio B de la imagen HREM de la figura V.58 a.

Esta distribución de vacantes (ver figura V.59 a), en la que mediante la eliminación de un átomo de oxígeno cada dos a lo largo de la dirección $[031]$, y perpendicular a $[01\bar{3}]$, en cada plano MnO_2 , a lo largo de la dirección $[100]$ del término $n=2$ original, conduciría a un contenido en oxígeno de 6.6 átomos por celda unidad. Este hecho contrasta con el contenido en oxígeno real de las muestras 6.5 y 6.25, especialmente con este último, que es mucho menor e implicaría un mayor porcentaje de vacantes aniónicas. Esta situación, unida al carácter difuso de las reflexiones en el diagrama SAED (figura V.57), así como a la superestructura sutil que se visualiza en la imagen correspondiente de alta resolución (figura V.58), sugiere que la distribución de las vacantes oxígeno no sigue un patrón de orden a largo alcance como el que se plantea en la figura V.59, sino que debe coexistir con fenómenos de orden-desorden.

Por una parte, los datos indican que el orden debe de estar asociado a la eliminación preferente de los átomos de oxígeno de las posiciones ecuatoriales que se marcan en la figura V.59, generando los máximos de difracción y la superestructura que se detectan en el diagrama SAED (figura V.57 b) e imagen HREM correspondiente (figura V.58), respectivamente. Sin embargo, como el contenido en oxígeno es menor, debe de haber átomos de oxígeno adicionales que se han eliminado de manera aleatoria, lo que justificaría tanto el carácter difuso de las reflexiones del diagrama de difracción como el débil contraste de la imagen.

Esta descripción es parecida a la que se describe en los términos $n=1$ y $n=2$ de composición $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5+\delta}$ ^[34] y $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$ ^[33], respectivamente. En estos casos, la difracción de electrones sugiere la formación de una superestructura en el plano MnO_2 , como consecuencia del orden de las vacantes a lo largo de $[100]_o$ y $[010]_o$ de la celda ortorrómbica (ver figura V.4), en lugar de $[031]$ y $[01\bar{3}]$. Esto da lugar a una nueva celda, de parámetros $2a_o\sqrt{2} \times 2a_o\sqrt{2}$ en el plano base. A partir de aquí, los autores propusieron un modelo de orden de vacantes que da lugar a la formación de pirámides de base cuadrada a lo largo de las direcciones señaladas. Este modelo, se utilizó como punto de partida para el refinamiento de los datos de difracción de neutrones, conduciendo a un modelo parcialmente ordenado a partir del cual fue necesaria la modificación del factor de ocupación de los iones oxígeno que intervienen en el ordenamiento de la nueva superestructura.

Dada la similitud del problema, en este trabajo se ha seguido la misma metodología y se ha llevado a cabo el refinamiento de los datos de difracción de neutrones, tomando como referencia el modelo bidimensional derivado inicialmente de los datos de SAED y HRTEM, representado en la figura V.46. Para ello, el primer paso fue definir una nueva celda (n) tridimensional de parámetros a_n , b_n y c_n a partir de la celda ortorrómbica básica (b) de parámetros $a_b=1.9315$, $b_b=0.5368$ y $c_b=0.5304$ nm, teniendo en cuenta que el eje a no se modifica y que la nueva superestructura se extiende a lo largo de los ejes $[031]$ y $[01\bar{3}]$ con respecto a los ejes básicos $[001]$ y $[010]$. Para una mejor visualización de la relación que existe entre ambas celdas, en la figura V.60 se representa la celda básica y nueva a lo largo de $[100]$.

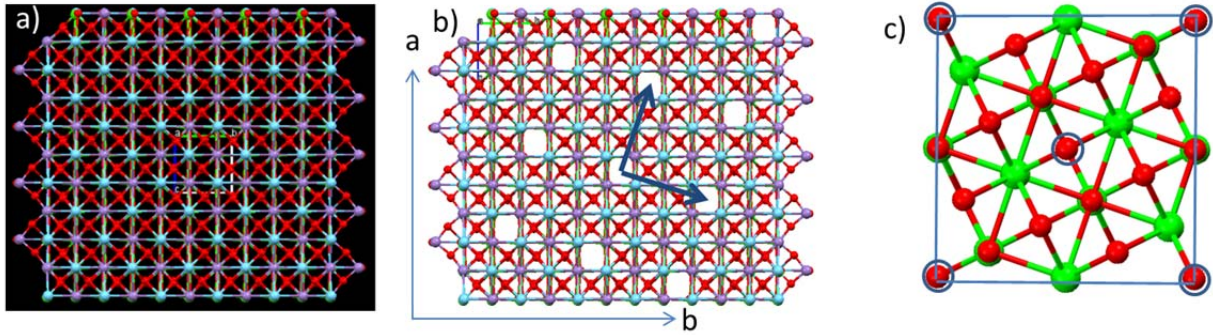


Figura V.60.- a) estructura básica, b) estructura con vacantes y b) nueva celda propuesta.

Realizando la matriz inversa de la transpuesta de los antiguos parámetros, se obtienen los nuevos en relación con los de partida:

$$[a]_n = ([M]^{-1})^t \cdot [a]_a$$

$$a_n^* = [1 \ 0 \ 0]_a^*$$

$$b_n^* = \frac{1}{5} [0 \ 3 \ \bar{1}]_a^*$$

$$c_n^* = \frac{1}{5} [0 \ 1 \ 3]_a^*$$

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_n^* = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3/5 & -1/5 \\ 0 & 1/5 & 3/5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_a^*, \text{ donde } [M] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3/5 & -1/5 \\ 0 & 1/5 & 3/5 \end{bmatrix}$$

$$\text{Y ahora } ([M]^{-1})^t = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3/2 & 1/2 \\ 0 & -1/2 & 3/2 \end{pmatrix}$$

Luego:

$$\begin{aligned} a_n &= a_a \\ b_n &= \frac{3}{2}b_a + \frac{1}{2}c_a \\ c_n &= -\frac{1}{2}b_a + \frac{3}{2}c_a \end{aligned}$$

Dando valores:

$$a_n = 19.9$$

$$|b_n| = \sqrt{\left(\frac{3}{2}b_a\right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_a\right)^2} = 8.46035$$

$$|c_n| = \sqrt{\left(-\frac{1}{2}b_a\right)^2 + \left(\frac{3}{2}c_a\right)^2} = 8.4262$$

Una vez obtenidos los parámetros de la nueva celda unidad, se hace un cambio de las coordenadas cartesianas a fraccionarias, para posteriormente hacer un giro de los ejes. Este giro viene determinado por la dirección en la cual estamos viendo la posible superestructura (la dirección {031}). De esta forma, esta dirección será la básica de los futuros nuevos ejes de coordenadas. Una vez girada la celda, se calculan las nuevas coordenadas cartesianas de la celda, pero teniendo en cuenta los nuevos parámetros de la celda que se han calculado previamente. De este modo, se genera la celda mostrada en la figura V.61.

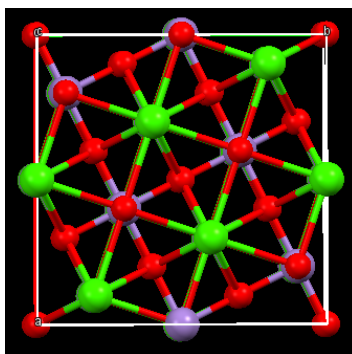


Figura V.61.- Celda unidad generada tras el cambio de coordenadas

La celda resultante presenta, a priori, una simetría ortorrómbica. Sin embargo, se desconoce el grupo espacial de simetría a partir del cual se generará toda la celda a partir de una unidad asimétrica. Es decir, solo tenemos todas las posiciones atómicas que corresponderían a la celda unidad completa, como si de una celda triclínica se tratase, siendo necesario determinar la simetría real. Para buscar esa simetría y poder obtener así una unidad asimétrica más manejable y con muchos menos átomos, se utilizó el software de FindSym.^[55]

La unidad propuesta por el software (ver figura V.62) es la monoclinica de grupo espacial P2/m (Nº 10), con un ángulo de distorsión muy pequeño, con respecto a la celda ortorrómbica, de 89.9°. Esta simetría es diferente a la ortorrómbica esperada, lo que nos llevó a elegir el eje largo como parámetro b.

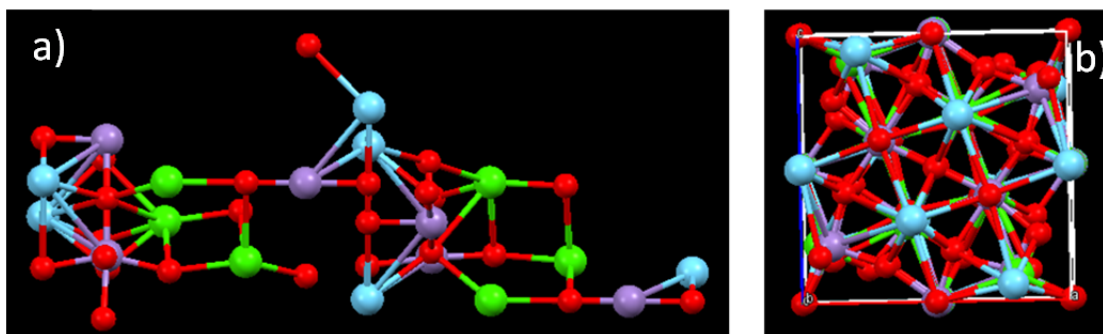


Figura V.62.- Unidad asimétrica resultante a lo largo de las direcciones a) [100] y b) [010].

Teniendo en cuenta las posiciones atómicas derivadas del nuevo modelo estructural, así como los parámetros propuestos para la celda unidad, se procede a realizar un refinamiento Rietveld de los datos de neutrones.

Para realizar el refinamiento, se tuvo en cuenta la composición nominal $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$ (confirmada por microsonda y EDS, y termogravimetría en electrobalanza Cahn D-200). Además, también se consideró, de acuerdo con la

información suministrada por el estudio conjunto mediante HAADF-EELS y que se muestra más adelante, que la posición del hueco cubo-octaédrico del bloque P estaría ocupado por todo el La, así como por parte del Ca, mientras que las posiciones RS estarían únicamente ocupadas por Ca.

Por otra parte, como quiera que el modelo propuesto implica una estequiometría en oxígeno $O_{6.66}$, ha sido necesario modificar la ocupación parcial inicial de los átomos de oxígeno. Así, la ocupación parcial de los iones oxígeno, que finalmente se refinan, se hizo por sondeo, se marcaron uno en uno y se comprobó su ocupación mediante refinamiento. De esta manera, para aquellos iones oxígeno que el programa no modificó, se fijó su ocupación en uno, mientras que en aquellas posiciones que el programa varió se dejó refinar su ocupación. En este punto, hay que resaltar que la tendencia predominante fue que las posiciones de los átomos de oxígeno que finalmente resultaron estar parcialmente ocupadas se situaban, fundamentalmente, en el plano MnO_2 . Por último, no fue posible refinar para cada átomo en la estructura los factores isotrópicos de temperatura y se refinó un factor promedio.

Finalmente, se llegó a un buen refinamiento con los valores $\chi^2=3.05$ y $R_p=3$. La figura V.63 muestra el diagrama final del refinamiento de los datos de neutrones junto con el diagrama experimental. El modelo final a lo largo de las direcciones [010] y [100] se ha representado en la figura V.64 y algunas distancias y ángulos seleccionados se recogen en las tablas V. 4.4 y V. 4.5, respectivamente.

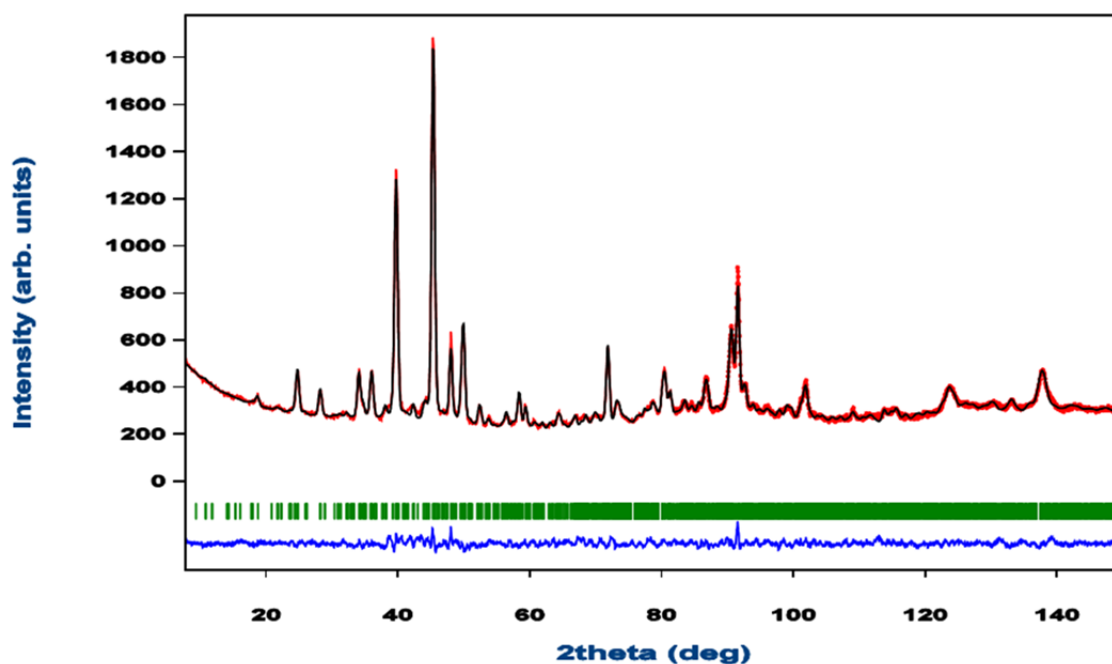


Figura V.63.- Diagrama ND (rojo) y ajuste Rietveld (negro) de la fase $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$ a temperatura ambiente. La diferencia entre los datos experimental y calculado se muestra en la línea azul. La barras verticales muestran todas las reflexiones permitidas para el grupo espacial $P2/m$ ($R_{wp}=3.01$, $R_p=2.32$ y $\chi^2= 3.05$).

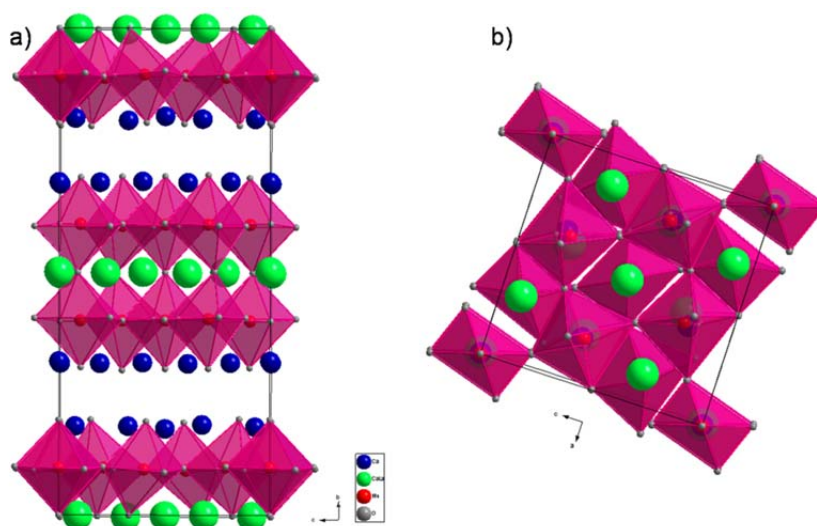


Figura V.64.- Modelo estructural de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$ a lo largo de las direcciones a) $[10\bar{1}]$ y b) $[100]$.

Tabla V. 4.4.-Posiciones atómicas refinadas

AtomLabel	AtomType	x	y	z	occ
Ca21	Ca	0.133(3)	0.1860(20)	0.678(4)	1
Ca22	Ca	0.276(3)	0.1837(18)	0.075(4)	1
Ca23	Ca	0.5	0.179(2)	0.5	1
Ca24	Ca	0.0	0.316(3)	0.0	1
Ca25	Ca	0.198(4)	0.3139(18)	0.395(3)	1
Ca26	Ca	0.388(4)	0.3141(17)	0.810(4)	1
Ca11	Ca	0.133(4)	0.0	0.688(4)	0.5
Ca12	Ca	0.291(4)	0.0	0.089(4)	0.5
Ca13	Ca	0.5	0.0	0.5	0.5
Ca14	Ca	0.0	0.5	0.0	0.5
Ca15	Ca	0.207(4)	0.5	0.397(4)	0.5
Ca16	Ca	0.436(4)	0.5	0.783(4)	0.5
La11	La	0.133(4)	0.0	0.688(4)	0.5
La12	La	0.291(4)	0.0	0.089(4)	0.5
La13	La	0.5	0.0	0.5	0.5
La14	La	0.0	0.5	0.0	0.5
La15	La	0.207(4)	0.5	0.397(4)	0.5
La16	La	0.436(4)	0.5	0.783(4)	0.5
Mn11	Mn	0.0	0.0972(16)	0.0	1
Mn12	Mn	0.201(3)	0.0943(14)	0.402(3)	1
Mn13	Mn	0.399(3)	0.0999(14)	0.789(3)	1
Mn14	Mn	0.111(3)	0.4029(14)	0.706(3)	1
Mn15	Mn	0.284(3)	0.4009(14)	0.099(3)	1
Mn16	Mn	0.5	0.4017(16)	0.5	1
O101	O	0.0	0.0	0.0	1
O102	O	0.189(4)	0.0	0.332(3)	1
O103	O	0.441(4)	0.0	0.821(4)	1
O104	O	0.108(5)	0.5	0.737(4)	1
O105	O	0.257(4)	0.5	0.087(4)	1
O106	O	0.5	0.5	0.5	1
O201	O	0.0	0.1955(18)	0.0	1
O202	O	0.174(3)	0.1930(13)	0.413(3)	1
O203	O	0.409(3)	0.1985(11)	0.852(3)	1
O204	O	0.105(3)	0.3013(12)	0.707(3)	1
O205	O	0.306(3)	0.3050(13)	0.101(3)	1
O206	O	0.5	0.3024(16)	0.5	1
O301	O	0.0	0.0874(18)	0.5	1
O302	O	0.064(5)	0.099(3)	0.208(4)	0.56(5)
O303	O	0.166(3)	0.093(2)	0.877(3)	0.71(6)
O304	O	0.333(2)	0.0971(17)	0.590(3)	1
O305	O	0.379(3)	0.0958(17)	0.255(3)	1
O306	O	0.5	0.088(3)	0.0	0.58(8)
O307	O	0.0	0.401(8)	0.5	0.24(8)
O308	O	0.120(3)	0.4062(19)	0.241(3)	0.74(5)
O309	O	0.261(2)	0.4056(17)	0.882(2)	1
O310	O	0.304(2)	0.4061(17)	0.560(3)	1
O311	O	0.391(4)	0.401(2)	0.297(3)	0.71(6)
O312	O	0.5	0.4000(19)	0.0	1

Tabla V. 4.5.-Distancias y ángulos

Atom site	Distance (Å)		Angle (°)	
Mn11	(Mn11)-(O101)	1.90(3)	(O101)-(Mn11)-(O201)	180(3)

	(Mn11)-(O201)	1.92(5)	(O302)-(Mn11)-(O302)	178(3)
	(Mn11)-(O302)	1.84(3)	(O303)-(Mn11)-(O303)	175(3)
	(Mn11)-(O303)	1.74(3)	(O101)-(Mn11)-(O302)	91(3)
			(O201)-(Mn11)-(O302)	89(3)
			(O101)-(Mn11)-(O303)	87.3(19)
			(O201)-(Mn11)-(O303)	93(3)
			(O302)-(Mn11)-(O303)	110(3)
			(O302)-(Mn11)-(O303)	70(2)
Mn12	(Mn12)-(O102)	1.94(3)	(O102)-(Mn12)-(O202)	162(2)
	(Mn12)-(O202)	1.95(4)	(O301)-(Mn12)-(O305)	166.0(20)
	(Mn12)-(O301)	1.89(3)	(O302)-(Mn12)-(O304)	176(3)
	(Mn12)-(O302)	2.01(4)	(O102)-(Mn12)-(O301)	91.1(18)
	(Mn12)-(O304)	1.94(3)	(O102)-(Mn12)-(O302)	76(2)
	(Mn12)-(O305)	1.95(4)	(O102)-(Mn12)-(O304)	108(2)
			(O102)-(Mn12)-(O305)	81.9(20)
			(O202)-(Mn12)-(O301)	87(2)
			(O202)-(Mn12)-(O302)	86(3)
			(O202)-(Mn12)-(O304)	90(2)
			(O202)-(Mn12)-(O305)	96(2)
			(O301)-(Mn12)-(O302)	81.3(20)
			(O301)-(Mn12)-(O304)	98.9(15)
			(O302)-(Mn12)-(O305)	85(3)
			(O304)-(Mn12)-(O305)	95(2)
Mn13	(Mn13)-(O103)	2.01(3)	(O103)-(Mn13)-(O203)	153.6(18)
	(Mn13)-(O203)	2.00(3)	(O303)-(Mn13)-(O305)	169(3)
	(Mn13)-(O303)	2.10(4)	(O304)-(Mn13)-(O306)	169(2)
	(Mn13)-(O304)	1.78(4)	(O103)-(Mn13)-(O303)	93(2)
	(Mn13)-(O305)	1.91(4)	(O103)-(Mn13)-(O304)	99(2)
	(Mn13)-(O306)	1.99(3)	(O103)-(Mn13)-(O305)	79.2(19)
			(O103)-(Mn13)-(O306)	71.9(20)
			(O203)-(Mn13)-(O303)	90(2)
			(O203)-(Mn13)-(O304)	107(2)
			(O203)-(Mn13)-(O305)	93(2)
			(O203)-(Mn13)-(O306)	82(2)
			(O303)-(Mn13)-(O304)	92(2)
			(O303)-(Mn13)-(O306)	94.2(16)
			(O304)-(Mn13)-(O305)	97(2)
			(O305)-(Mn13)-(O306)	75.6(16)
Atom site Distance (Å) Angle (°)				
Mn14	(Mn14)-(O104)	1.92(3)	(O104)-(Mn14)-(O204)	171.6(19)
	(Mn14)-(O204)	1.99(4)	(O307)-(Mn14)-(O309)	167.9(15)
	(Mn14)-(O307)	1.98(3)	(O308)-(Mn14)-(O310)	155(2)
	(Mn14)-(O308)	2.00(4)	(O104)-(Mn14)-(O307)	98(5)
	(Mn14)-(O309)	1.95(3)	(O104)-(Mn14)-(O308)	86(2)
	(Mn14)-(O310)	2.04(3)	(O104)-(Mn14)-(O309)	83.0(19)
			(O104)-(Mn14)-(O310)	94(2)
			(O204)-(Mn14)-(O307)	88(5)
			(O204)-(Mn14)-(O308)	90(2)
			(O204)-(Mn14)-(O309)	92(2)

			(O204)-(Mn14)-(O310)	93(2)
			(O307)-(Mn14)-(O308)	74.9(16)
			(O307)-(Mn14)-(O310)	81.0(14)
			(O308)-(Mn14)-(O309)	117(2)
			(O309)-(Mn14)-(O310)	86.9(18)
Mn15	(Mn15)-(O105)	1.96(3)	(O105)-(Mn15)-(O205)	177(2)
	(Mn15)-(O205)	1.89(4)	(O308)-(Mn15)-(O312)	163(2)
	(Mn15)-(O308)	1.83(4)	(O309)-(Mn15)-(O311)	158(2)
	(Mn15)-(O309)	1.85(3)	(O105)-(Mn15)-(O308)	84(2)
	(Mn15)-(O311)	1.90(4)	(O105)-(Mn15)-(O309)	83.5(19)
	(Mn15)-(O312)	2.00(3)	(O105)-(Mn15)-(O311)	96(2)
			(O105)-(Mn15)-(O312)	95.3(19)
			(O205)-(Mn15)-(O308)	97(2)
			(O205)-(Mn15)-(O309)	94(2)
			(O205)-(Mn15)-(O311)	87(2)
			(O205)-(Mn15)-(O312)	84.6(20)
			(O308)-(Mn15)-(O309)	125(2)
			(O308)-(Mn15)-(O311)	77(2)
			(O309)-(Mn15)-(O312)	71.3(13)
			(O311)-(Mn15)-(O312)	86.5(17)
Mn16	(Mn16)-(O106)	1.92(3)	(O106)-(Mn16)-(O206)	180(2)
	(Mn16)-(O206)	1.94(4)	(O310)-(Mn16)-(O310)	174.3(19)
	(Mn16)-(O310)	1.729(18)	(O311)-(Mn16)-(O311)	179(3)
	(Mn16)-(O311)	1.95(3)	(O106)-(Mn16)-(O310)	87.1(16)
			(O106)-(Mn16)-(O311)	90.4(19)
			(O206)-(Mn16)-(O310)	93(2)
			(O206)-(Mn16)-(O311)	90(2)
			(O310)-(Mn16)-(O311)	79.0(18)
			(O310)-(Mn16)-(O311)	101(2)

Atom site	Distance (Å)		Atom site	Distance (Å)	
Ca11/La11	(Ca11)-(O301)	2.59(3)	Ca21	(Ca21)-(O301)	2.69(4)
	(Ca11)-(O302)	2.70(6)		(Ca21)-(O302)	2.57(6)
	(Ca11)-(O303)	2.44(4)		(Ca21)-(O303)	2.50(5)
	(Ca11)-(O304)	2.67(4)		(Ca21)-(O304)	2.53(4)
Ca12/La12	(Ca12)-(O302)	2.90(6)	Ca22	(Ca22)-(O302)	2.68(6)
	(Ca12)-(O303)	2.76(4)		(Ca22)-(O303)	2.61(5)
	(Ca12)-(O305)	2.46(4)		(Ca22)-(O305)	2.46(4)
	(Ca12)-(O306)	2.57(5)		(Ca22)-(O306)	2.73(5)
Ca13/La13	(Ca13)-(O304)	2.48(3)	Ca23	(Ca23)-(O304)	2.26(4)
	(Ca13)-(O305)	2.98(3)		(Ca23)-(O304)	2.26(4)
				(Ca23)-(O305)	2.83(4)
				(Ca23)-(O305)	2.83(4)
Ca14/La14	(Ca14)-(O308)	2.93(3)			
	(Ca14)-(O309)	3.04(2)			

			Ca24	(Ca24)-(0308)	2.88(5)
				(Ca24)-(0309)	2.98(4)
Ca15/La15	(Ca15)-(0307)	2.75(11)			
	(Ca15)-(0308)	2.38(4)			
	(Ca15)-(0310)	2.44(4)	Ca25	(Ca25)-(0307)	2.54(11)
	(Ca15)-(0311)	2.62(4)		(Ca25)-(0308)	2.32(5)
				(Ca25)-(0310)	2.45(4)
				(Ca25)-(0311)	2.50(5)
Ca16/La16	(Ca16)-(0309)	2.51(4)			
	(Ca16)-(0310)	2.86(4)			
	(Ca16)-(0311)	2.52(4)	Ca26	(Ca26)-(0309)	2.17(4)
	(Ca16)-(0312)	2.74(4)		(Ca26)-(0310)	2.87(4)
				(Ca26)-(0311)	2.68(5)
				(Ca26)-(0312)	2.51(4)

A partir del modelo y de los datos anteriores, se pone de manifiesto que la distorsión de los octaedros es mucho más acusada que la de la fase de partida. Este resultado es razonable si tenemos en cuenta las siguientes consideraciones. Por una parte, la ocupación variable de la posición A del bloque perovskita por La y Ca podría inducir cambios locales en el giro de los octaedros. Asimismo, la introducción de vacantes aniónicas da lugar a la reducción del estado de oxidación del Mn. De hecho, para la composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$, el estado de oxidación nominal del Mn sería Mn^{3+} que, como es bien conocido, presenta un fuerte carácter Jahn-Teller.

El refinamiento final conduce a un modelo que difiere del inicialmente propuesto. En primer lugar, esto puede entenderse debido a que, como ya se ha comentado, el contenido en oxígeno de la fase es menor (6.25) que el que implicaría el modelo ordenado de pirámides en la figura V.59 (6.66). Esto quiere decir que en la estructura final tiene que haber, necesariamente, más posiciones oxígeno vacías. El refinamiento indica que las posiciones oxígeno ecuatoriales a lo largo de las direcciones $[031]$ y $[01\bar{3}]$ son las que menor porcentaje de ocupación exhiben, pero también hay otras posiciones ecuatoriales y apicales de oxígeno con ocupaciones parciales, de modo que el contenido en oxígeno coincide con el experimental. Para una mayor claridad, en la figura V.65 se representa la celda unidad modelo estructural, mostrando las posiciones de los átomos de oxígeno y sus ocupaciones.

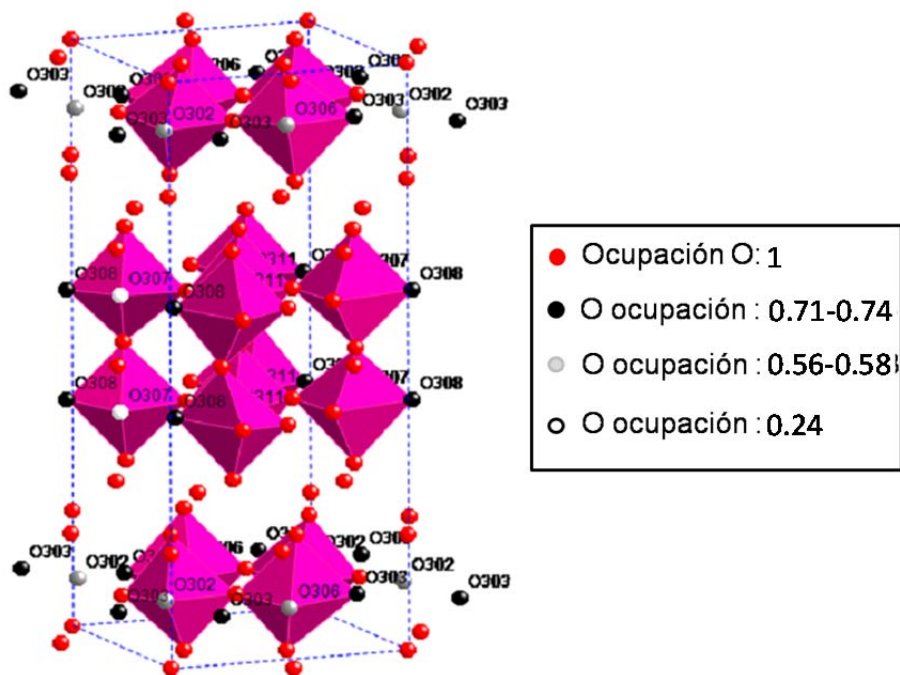


Figura V.65.- Modelo estructural de la fase $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$. Solo se muestran los átomos de oxígeno en distintos colores de acuerdo con sus ocupaciones indicadas en la leyenda.

Esta descripción estaría de acuerdo con los datos de microscopia electrónica que muestran que, la superestructura a lo largo de las direcciones citadas es, por una parte, difusa y, por otra, coexiste con dominios en los que se mantiene la estructura básica de una fase sin vacantes. En dichos dominios cabe esperar que también haya deficiencia aniónica, pero distribuida al azar. Además, en la figura V.65, también puede observarse, de acuerdo con los parámetros estructurales de las tablas V.4 y V.5, que la mayor deformación de los octaedros está relacionada con las posiciones de los átomos de oxígeno que presentan un mayor porcentaje de posiciones aniónicas (marcadas en negro).

Por último, el modelo obtenido mediante el refinamiento de neutrones se utilizó para realizar un cálculo de imagen a lo largo de la dirección $[100]$ con el programa MacTempas. Si superponemos este modelo sobre la imagen experimental (figura V. 66) puede apreciarse un buen acuerdo para las condiciones de foco $\Delta f = -140 \text{ nm}$ y espesor $\Delta t = 90 \text{ nm}$.

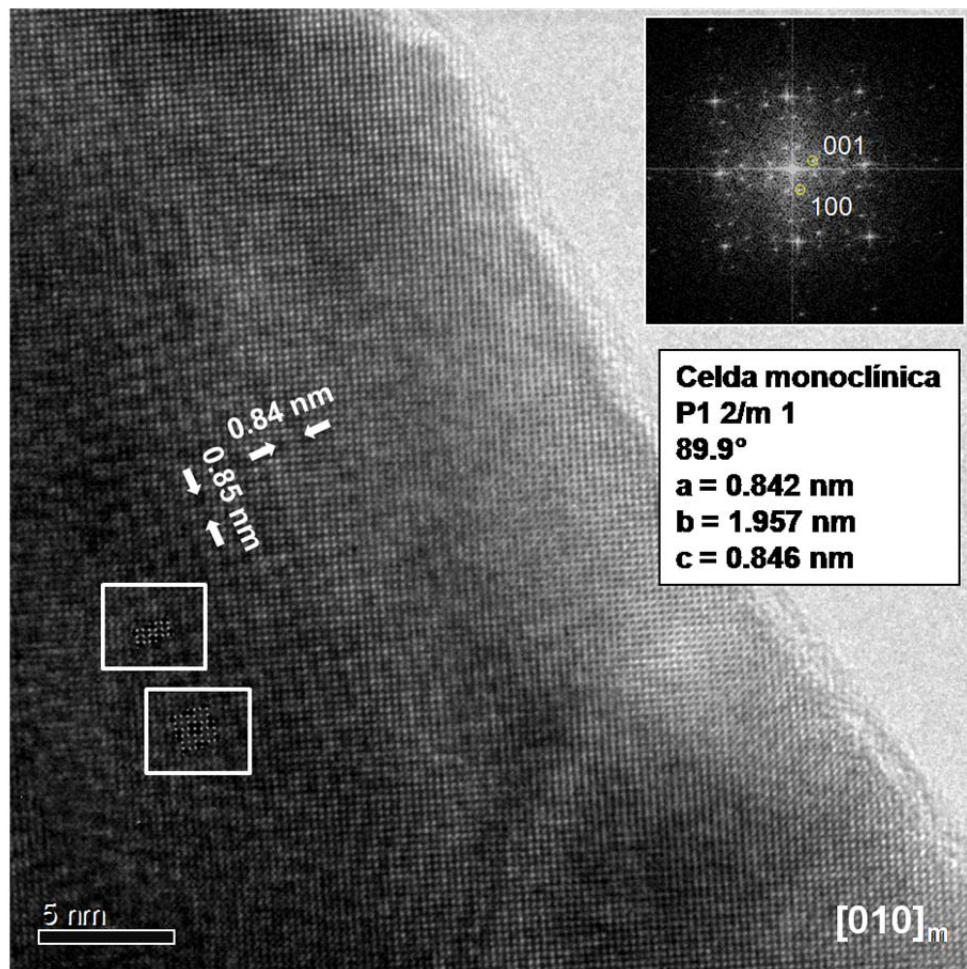


Figura V.66.- Imagen HREM a lo largo del eje de zona [100] en la que se ha insertado el cálculo de imagen para distintas celdas (marcadas en blanco).

V.4.3. Microscopia electrónica con resolución atómica

Para completar el conocimiento estructural y composicional del sistema de Ca se llevó a cabo, como en el caso de las fases de Sr, un estudio mediante microscopia electrónica STEM y espectroscopia EELS con resolución atómica. De este modo, es posible acceder a la distribución catiónica y aniónica, así como al estado de oxidación del Mn a nivel atómico y, por tanto, disponer de una mejor información estructural y composicional para poder comprender mejor las propiedades cristaloquímicas, magnéticas y eléctricas.

La figura.V.67 muestra la imagen HAADF característica de la fase $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}1]$. En esta imagen se observa una distribución ordenada de columnas atómicas, de distinto contraste, de acuerdo con el intercrecimiento ordenado de dos bloques tipo P y un bloque tipo RS (con periodicidades de 0.39 y 1.9 nm a lo largo de las direcciones perpendiculares marcadas en la imagen).

De acuerdo con el número atómico de los cationes, La ($Z=57$), Mn ($Z=25$) y Ca ($Z=20$), cabe esperar que las columnas más y menos brillantes correspondan a una ocupación preferencial de átomos de La y Ca, respectivamente. Así, en la imagen se puede ver que las posiciones A correspondientes a los bloques tipo RS exhiben siempre el mismo contraste, el menos brillante, que por tanto, se identificarían preferentemente como columnas de átomos de Ca (marcados en la figura en amarillo). Por el contrario, si nos fijamos en la posición A central de los bloques tipo P se observa un contraste variable. Efectivamente, alternan columnas de máximo brillo con otras de menor brillo, de forma aleatoria, lo que sugiere que todo el La y también parte del Ca ocupan estas posiciones. Además, la distribución aleatoria de los contrastes indica que las columnas atómicas de La (verde) y Ca (amarillo) se distribuyen al azar en la posición A del bloque tipo P. Esta situación está de acuerdo con el refinamiento Rietveld realizado en la fase de partida. Para una composición ideal, $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, se ha propuesto una distribución ordenada del La en la posición del bloque central de la perovskita y del Ca en el bloque tipo RS^[19] (ver el modelo que se incluye en el *inset* de la figura V.67), de acuerdo con la distribución observada en $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. Como quiera que las fases preparadas tienen exceso de Ca con respecto a la composición anterior, este exceso se

distribuiría al azar junto con el La en la posición central de los bloques tipo P como efectivamente sugiere la imagen de contraste Z. Por último, las columnas atómicas de contraste intermedio (en rojo en la imagen V.44) corresponderían a los cationes de número atómico intermedio, es decir, Mn, que ocuparían las posiciones B de los bloques tipo P.

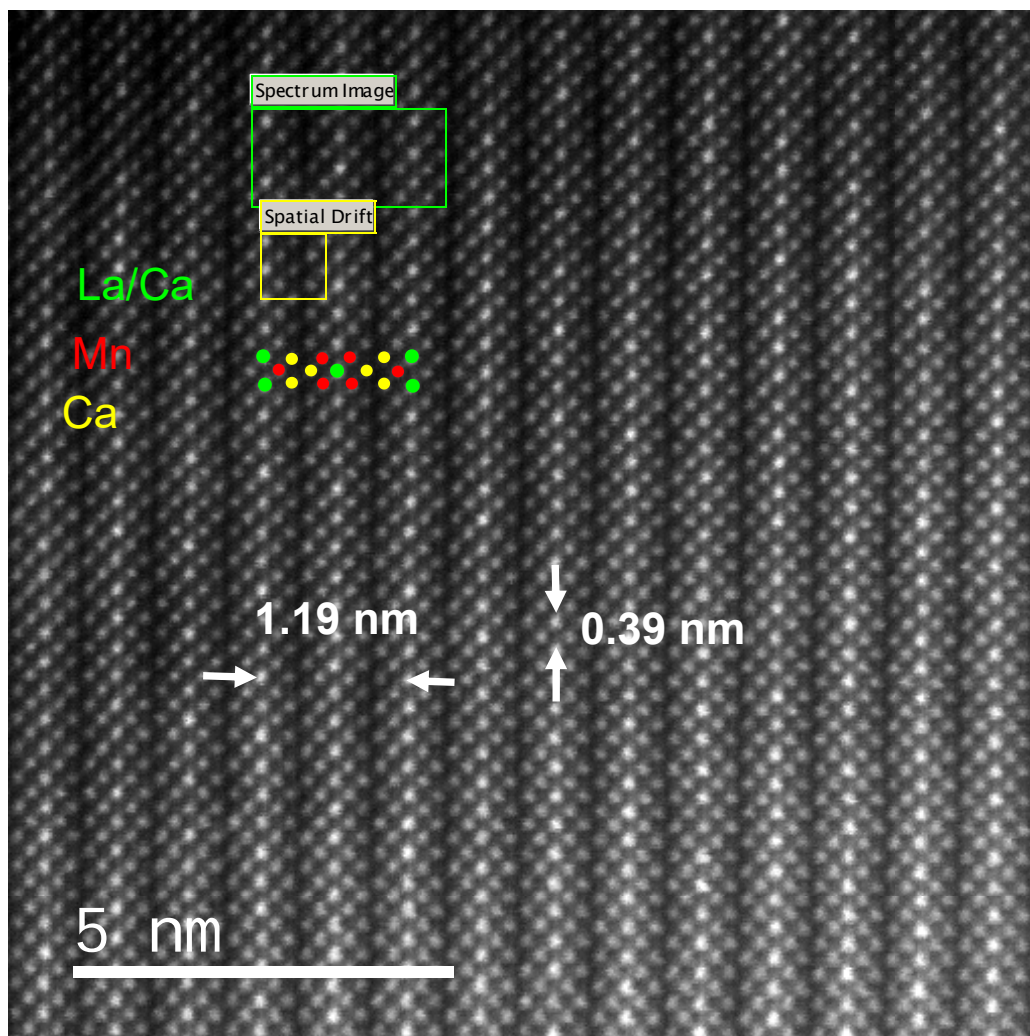


Figura V.67.- Imagen HAADF a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}1]$ en la que se representan en distintos colores las columnas atómicas correspondientes a los átomos de La, Ca y Mn. En el *inset* se muestra el modelo correspondiente a la composición ideal $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. Nótese como cambia el brillo de las posiciones marcadas en verde, lo que sugiere la presencia de columnas de distintas composición La/Ca.

Para comprobar esta distribución, se realizó el análisis composicional a partir de la adquisición de espectros EELS de forma simultánea a la adquisición de la imagen HAADF (espectro-imagen). La figura V.68 a muestra una imagen HAADF en la que se marca el área en la que se realizó el estudio de adquisición del espectro-imagen.

Como se quiere obtener información de los tres cationes presentes en la muestra (La, Ca y Mn), se fijó una dispersión en energía de 0.25 eV. La imagen HAADF recogida simultáneamente con los espectros EELS y el espectro suma, correspondiente a la suma de todos los espectros obtenidos en el área marcada, se observa en las figuras V.68 b y c, respectivamente. En el espectro suma se observan las señales características $L_{2,3}$, Ca, $M_{4,5}$, La, y $L_{2,3}$, Mn de los elementos presentes en la muestra. Los mapas químicos obtenidos a partir de estas señales aparecen en la figura V.68 d-f.

Estos mapas químicos indican que el La siempre está en la posición A central del bloque tipo perovskita (figura V.68 d), mientras que el Ca (figura V.68 e) se sitúa tanto en el bloque perovskita, coexistiendo de forma desordenada con el La, como en todas las posiciones del bloque NaCl. El Mn (figura V.68 f) se localiza en la posición B del bloque perovskita,

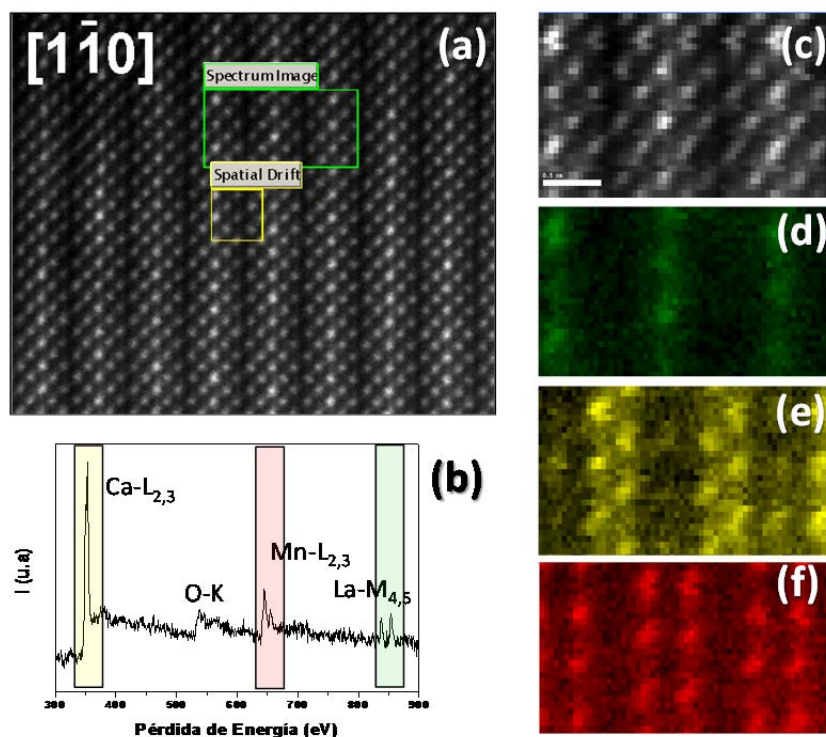


Figura V.68.- (a) Imagen HAADF a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}1]$ en la que señala el área en la que se ha hecho el estudio EELS (espectro-imagen); (b) imagen HAADF simultanea; (c) espectro suma (d) mapa químico correspondiente a la señal $L_{2,3}$ del Mn; (e) mapa químico correspondiente a la señal $M_{4,5}$ del La y (f) mapa químico correspondiente a la señal $L_{2,3}$ del Ca.

Si se comparan los mapas químicos correspondientes a La y Ca, se aprecia que nunca hay señal de La en los bloques tipo RS. Sin embargo, en las posiciones A de la

perovskita en las que baja la intensidad del La sube la del Ca. Estos datos confirman la información suministrada por la imagen HAADF

A continuación se utilizó la técnica ABF para conseguir información sobre la posición de los átomos de oxígeno. Una imagen ABF característica a lo largo de la dirección $[0\bar{1}1]$ se muestra en la figura V.69 a.

Como ya se ha explicado, en estas condiciones de imagen los contrastes aparecen en escala de grises, correspondiendo los más oscuros a los átomos más pesados. De este modo, y en comparación con la imagen HAADF adquirida simultáneamente, (figura V.69 b) se puede ver que en la imagen ABF aparecen columnas atómicas que no estaban presentes en la imagen de contraste en Z. Estas nuevas columnas, de acuerdo con los modelos insertados de posiciones catiónicas y aniónicas en a y b, respectivamente, corresponderían a los átomos de oxígeno (marcados en azul en la imagen ABF). Puede observarse que, sistemáticamente, estas posiciones están ocupadas, como cabía esperar a partir del contenido en oxígeno. Además, en la imagen ABF se puede observar la distorsión o giro de los octaedros a lo largo del eje c (marcado con línea continua azul en la imagen), de acuerdo con la distorsión ortorrómbica que presenta este sistema.

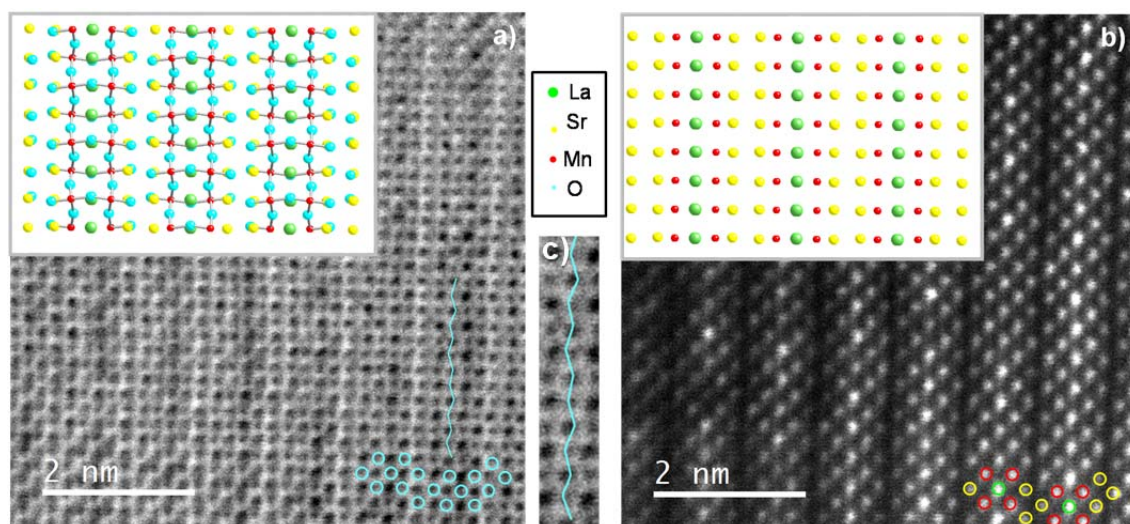


Figura V.69.- Imágenes adquiridas simultáneamente correspondientes al material $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}1]$. (a) ABF, los círculos azules identifican las columnas de oxígeno y la línea azul señala la distorsión Mn-O (en el *inset* se muestran todas las posiciones aniónicas y catiónicas); (b) HAADF (en el *inset* se muestran las posiciones catiónicas). (c) Zona ampliada de la distorsión de los octaedros.

En el caso de las muestras reducidas, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$, el estudio mediante HAADF y ABF es muy parecido al de la muestra con la subred aniónica completa. En ambos casos, el estudio indica, de acuerdo con otras técnicas de caracterización estructural, que se mantiene el esqueleto estructural correspondiente al término $n=2$ de la serie homóloga RP. Desde el punto de vista composicional, también se mantiene la distribución de cationes A que acabamos de ver en el compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$, es decir, La alterna con Ca en la posición A central del bloque tipo P, mientras que sólo hay Ca en los bloques tipo RS. Como ejemplo representativo, en la figura V.70 se muestra la imagen HAADF y los mapas químicos correspondientes a $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$

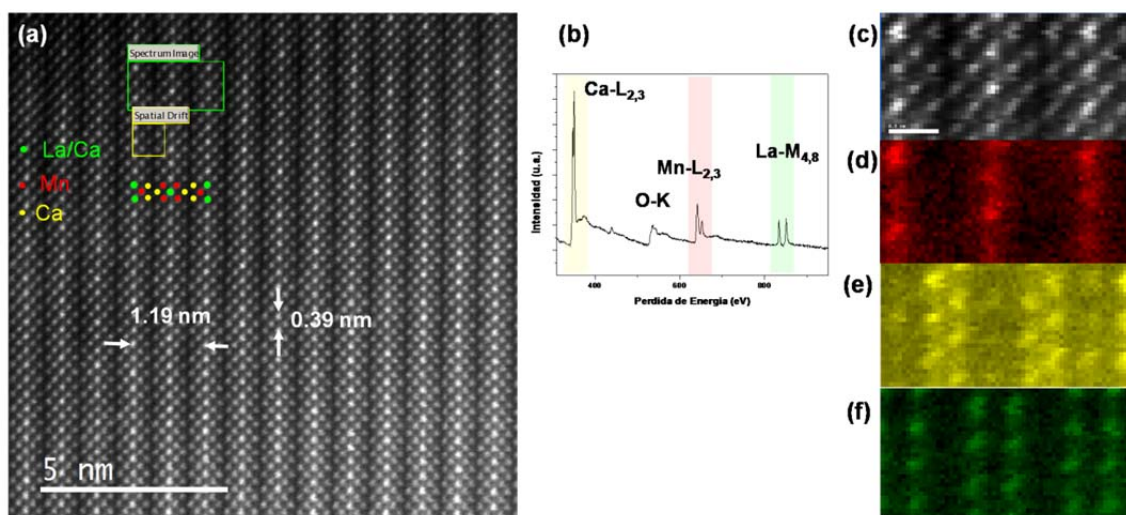


Figura V.70.- (a) Imagen HAADF a lo largo del eje de zona $[01\bar{1}]$ correspondiente a la fase $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$. Se han marcado las posiciones de los cationes de acuerdo con el contraste en Z esperado; (b) espectro suma correspondiente al área marcada en verde en la imagen HAADF; (c) imagen HAADF adquirida simultáneamente con los espectros EELS; (d) mapa químico correspondiente al borde $L_{2,3}$ del Mn; (e) mapa químico correspondiente al borde $L_{2,3}$ del Ca y (f) mapa químico correspondiente al borde $M_{4,5}$ del Mn.

El estudio ABF a lo largo del eje de zona $[0\bar{1}1]$ para las fases reducidas es también equivalente al de la fase de mayor contenido en oxígeno, es decir, no hay indicios de superestructura a lo largo del eje c . Efectivamente, las imágenes (figura V.71) no permiten, a priori, apreciar la presencia de vacantes oxígeno a lo largo de esta dirección, como ocurría en la serie de Sr, donde se eliminaban posiciones oxígeno apicales que conectan los planos MnO_2 . Este hecho estaría de acuerdo con la información estructural disponible hasta el momento, que sugiere que los iones oxígeno que se eliminan son ecuatoriales, no siendo posible su detección en la proyección $[0\bar{1}1]$.

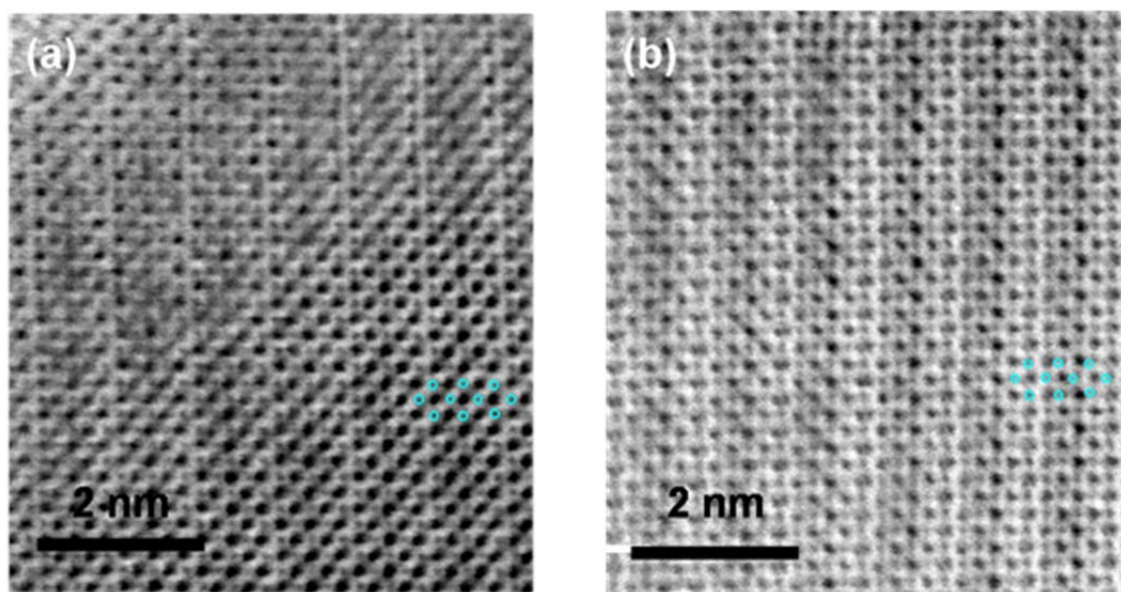


Figura V.71.- Imágenes ABF correspondientes a las muestras (a) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y (b) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$.

Dado que el refinamiento de neutrones, apoyado en los datos de SAED y HRTEM, conduce a un modelo de eliminación de vacantes en el plano *bc*, se ha llevado a cabo un estudio ABF en dicha orientación. En la figura V.72 se muestran las imágenes HAADF y ABF adquiridas simultáneamente en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$. En esta proyección se distinguen por una parte, de acuerdo con el modelo esquemático representado en la figura V.72 c, columnas atómicas en las que solapan átomos de La, Ca, Mn y los oxígenos apicales y, por otra, columnas de átomos de oxígeno ecuatoriales que no solapan con ningún elemento pesado (ver figura V.72 c). En base a esta descripción, en la imagen HAADF (figura V.72 a), se distingue una red cuadrada, de periodicidades $0.39 \text{ nm} \times 0.39 \text{ nm}$, de columnas brillantes correspondientes a la proyección de los átomos pesados. En la imagen ABF, las columnas brillantes de la imagen HAADF aparecen como columnas de contraste oscuro y en la posición central aparece un nuevo contraste gris (marcados con flechas amarillas), correspondiente a las columnas de átomos de oxígeno ecuatoriales, de acuerdo con el modelo.

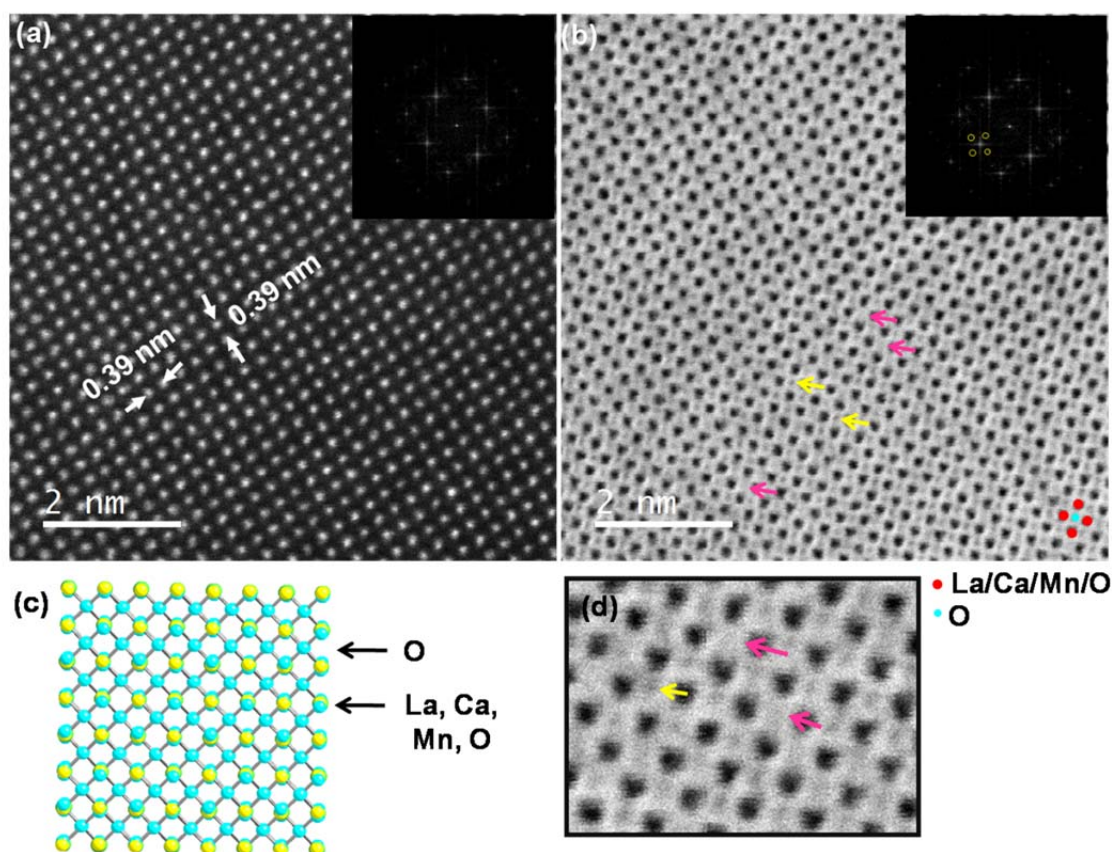


Figura V.72.- (a) Imagen HAADF correspondiente a $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$ a lo largo de $[100]$ y su FFT; (b) imagen ABF adquirida simultáneamente y su FFT; (c) modelo esquemático de columnas atómicas a lo largo de la dirección $[100]$; (d) ampliación de un detalle de la imagen ABF. Se señalan con flechas amarillas y rosas posiciones en las que aparece un contraste claro y muy difuso de las posiciones oxígeno, respectivamente.

Todas las posiciones parecen estar ocupadas, a primera vista, a diferencia de lo que se veía en la fase reducida, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.15}$ y, por tanto, no se aprecia un modelo ordenado de orden de vacantes oxígeno a lo largo de $[031]$ y $[0\bar{1}3]$. Sin embargo, aunque la imagen no refleja orden adicional a largo alcance debido a la existencia de vacantes, cabe destacar que el contraste de las columnas atómicas de oxígeno cambia y hay posiciones donde prácticamente desaparecen (marcado con flechas rosas en la imagen). Esta situación podría estar reflejando una ocupación variable de las posiciones apicales de oxígeno, en consonancia con el refinamiento de neutrones que tampoco conduce a un modelo completamente ordenado de vacantes aniónicas. También hay que destacar el hecho de que las FFT (ver el *inset* de cada imagen) de las imágenes HAADF y ABF muestran diferencias significativas. Así en la FFT correspondiente a la imagen HAADF, apenas son visibles las reflexiones de superestructura, mientras que aparecen nítidas en la de la imagen

ABF. Esta situación es similar a la descrita en el caso del $\text{SrMnO}_{2.6}$ con orden de vacantes a lo largo de las direcciones $[100]$ y $[010]$ ^[31].

Finalmente, se ha determinado el estado de oxidación del Mn. Para ello, se llevó a cabo un estudio puntual en una media de 20 cristales mediante EELS, en el que se recogió únicamente el borde $L_{2,3}$ del Mn, utilizando una dispersión en energía de 0.05 eV. En la figura V.73 se muestra un espectro representativo para cada contenido en oxígeno ($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$), comparándolo con los patrones correspondientes a los tres posibles estados de oxidación en estas muestras: Mn^{4+} , Mn^{3+} y Mn^{2+} .

En el caso de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (figura V.73 a), el espectro (rojo) refleja la presencia tanto de Mn^{4+} como Mn^{3+} . Además, cabe destacar un mayor desplazamiento hacia el patrón del Mn^{4+} , así como una mayor similitud en la forma de la señal de la muestra con respecto a este patrón. Por otra parte la relación de intensidades $L_{2,3}$ conduce a un valor de 1.95 (ver tabla V.4.4). Todos estos datos están de acuerdo con la composición nominal (75% Mn^{4+} y 25% de Mn^{3+}). Al disminuir el contenido en oxígeno, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$, la señal de la muestra se desplaza hacia la derecha (figura V.73 b), es decir, a menor valor en energía, al tiempo que su forma se va pareciendo más a la del patrón de Mn^{3+} . De cualquier modo, la señal no solapa con el patrón de Mn^{3+} si no que se sitúa un poco a su derecha. La relación de intensidades $L_{2,3}$ es, en este caso, 2.09 (ver tabla V.4.4). Los datos sugieren, por tanto, un aumento de la concentración de Mn^{3+} coherente con la composición nominal (25% Mn^{4+} y 75% de Mn^{3+}). Por último, en el caso de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$, se ve con claridad (figura V.73 c) que la señal solapa con el patrón de Mn^{3+} de acuerdo con la composición nominal. La relación de intensidades entre las líneas L2 y L3 es 2.4, coincidente con la correspondiente al patrón de Mn^{3+} (ver tabla V.4.4).

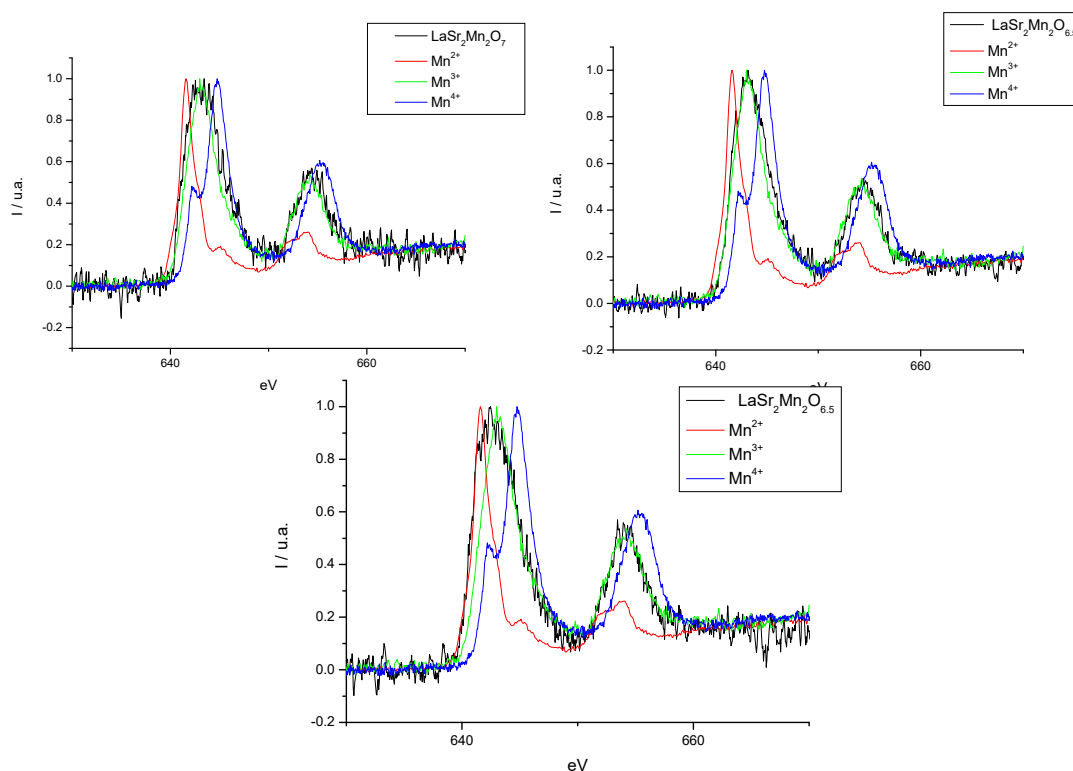


Figura V.73.- Espectros EELS correspondientes a las muestras de composición (a) La_{0.5}Ca_{2.5}Mn₂O₇; (b) La_{0.5}Ca_{2.5}Mn₂O_{6.25} y (c) La_{0.5}Ca_{2.5}Mn₂O_{6.25}.

Tabla V.4.4.- Relación de intensidades L₃/L₂ para las muestras y patrones de Mn⁴⁺, Mn³⁺ y Mn²⁺

Muestra	I(L ₃ /L ₂)
La _{0.5} Ca _{2.5} Mn ₂ O ₇	1.95 (±0.1)
La _{0.5} Ca _{2.5} Mn ₂ O _{6.5}	2.09 (±0.1)
La _{0.5} Ca _{2.5} Mn ₂ O _{6.25}	2.4 (±0.1)
Ca ₂ Mn ₃ O ₈	1.77 (±0.1)
LaMnO ₃	2.43 (±0.1)
CaMnO ₂	5.49 (±0.1)

A partir de las imágenes HAADF y del estudio composicional hemos visto que la posición A central de los bloques tipo P puede estar ocupada por La y Ca. De este modo, el siguiente paso se ha dirigido a realizar el análisis local de la distribución

del estado de oxidación del Mn (Mn^{4+} y Mn^{3+}) en la muestra de partida, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$, para ver si hay alguna relación con el entorno en A, tal y como vimos en la muestra $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ (ver capítulo III).

Para ello recurrimos, de nuevo, a la adquisición simultánea de espectros e imágenes utilizando una dispersión de energía de 0.05 eV, ya que, una vez localizados el resto de cationes, únicamente nos centramos en el Mn. En la figura V.74 se mostraran las imagen HAADF (izquierda) en la que se marca la zona en la que se llevó a cabo dicho estudio junto con el espectro suma (figura V.74 derecha). A partir de aquí, se han analizado los espectros EELS correspondientes a distintas celdas unidad en las que el Mn está en un entorno químico de iones La y Ca diferente. Así, se han estudiado las siguientes situaciones: i) entorno químico de La y Ca en, aproximadamente, la misma proporción (posiciones brillantes y oscuras); ii) entorno químico rico en La (sólo posiciones brillantes) y V) entorno rico en Ca (sólo posiciones oscuras).

Estos tres escenarios se muestran en las figuras V.74 a-c, en las que se ha representado a la izquierda, la imagen HAADF adquirida simultáneamente con los espectros, indicando con una ventana roja la celda analizada (0.27x0.27 nm) con distinto entorno A (La/Ca) y, a la derecha, el espectro recogido para cada zona marcada en cada ventana. Así, en la figura V.74.a derecha, se ha obtenido el espectro correspondiente a una celda en la que la columna de átomos de Mn está rodeada por cuatro columnas de átomos A, dos de ellas muy brillantes y, por tanto, ricas en La y otras dos menos brillantes, y por tanto ricas en Ca. La señal del Mn aparece a la mitad de las correspondientes a los patrones de Mn^{3+} y Mn^{4+} .

En la figura V.74.d se obtiene el espectro de una celda en la que la columna de átomos de Mn está rodeada por un entorno de columnas de átomos A muy brillantes, es decir un entorno rico en La. En este caso, la señal del Mn se desplaza hacia la izquierda, es decir hacia el patrón del Mn^{3+} .

Finalmente, en la figura V.74.e se muestra el espectro correspondiente a una celda unidad en la que la columna de átomos de Mn se encuentra rodeada por cuatro columnas poco brillantes, es decir, un entorno rico en Ca. Puede observarse que, en este caso, el espectro se desplaza hacia la derecha, es decir hacia la señal del patrón

de Mn^{4+} . De nuevo, esta situación está de acuerdo con el modelo atractor de huecos.

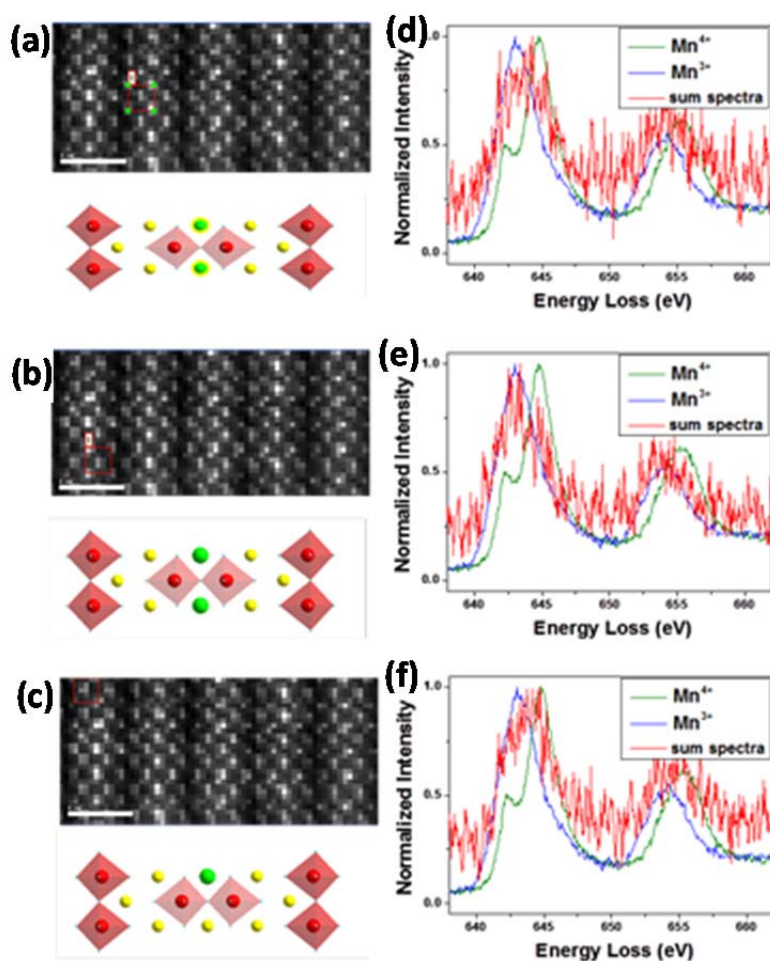


Figura V.74.- (a)(b)(c)Imágenes HAADF simultaneas con las regiones de análisis marcadas con un cuadro rojo, para la estimación del estado de oxidación del Mn y (d)(e)(f)sus respectivos bordes del Mn experimentales (rojo) y los patrones de Mn^{3+} (azul) y Mn^{4+} (verde) para comparar.

El estudio realizado en distintas zonas permite concluir que la situación más frecuente es que Mn^{3+} y Mn^{4+} se distribuyan al azar en la estructura, de acuerdo con la figura V.74 c. Sin embargo, localmente existen desviaciones de esta situación y es posible encontrar zonas en las que predomina un estado de oxidación u otro en función del entorno químico del Mn: rico en Ca o en La. Un entorno rico en La^{3+} tiene a localizar el Mn^{3+} , mientras que un entorno rico en Ca^{2+} tiende a localizar el Mn^{4+} . Esta situación está de acuerdo con el modelo atractor de huecos presentado en el capítulo III.

V.4.4 Propiedades eléctricas y magnéticas

En la figura V.75 se representa la imanación (M) frente a la temperatura (T) enfriando en presencia (FC) y ausencia (ZFC) de campo. La determinación del estado de oxidación del Mn así como su distribución local permite entender el comportamiento magnético de la fase de partida $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

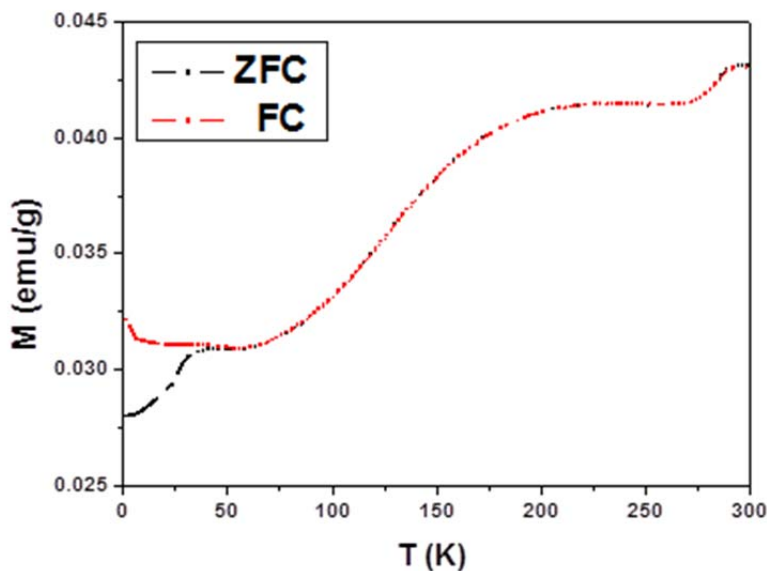


Figura V.75.- Imanación (M) frente a la temperatura (T) enfriando en presencia (FC) y ausencia (ZFC) de campo.

Por una parte, sabemos que en la muestra coexisten Mn^{3+} y Mn^{4+} y, por otra, que su distribución más frecuente es al azar. En este sentido, no cabría esperar la presencia de orden de cargas (OC) a temperatura ambiente, como efectivamente ponen de manifiesto los datos experimentales (figura V.75). Además, la figura refleja la presencia de interacciones FM muy débiles a temperaturas elevadas, de acuerdo con las observaciones de otros autores para composiciones parecidas^[49]. Dichas fluctuaciones pueden entenderse sobre la base de la distribución al azar del Mn^{3+} y Mn^{4+} que posibilita la interacción de doble canje. El carácter débil de esta interacción puede también entenderse en función de la elevada distorsión ortorrómbica que caracteriza a la fase $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

A 283 K, la imanación disminuye mientras que la resistividad (figura V.76) muestra un aumento brusco que coincide con la aparición de OC (Figura V.77). A temperaturas por debajo de 60 K, las curvas ZFC y FC son diferentes (figura V.75). Este comportamiento podría reflejar efectos de desorden y frustración tales como

vidrio de spin, como consecuencia de la competición entre las diferentes interacciones Mn-O-Mn.

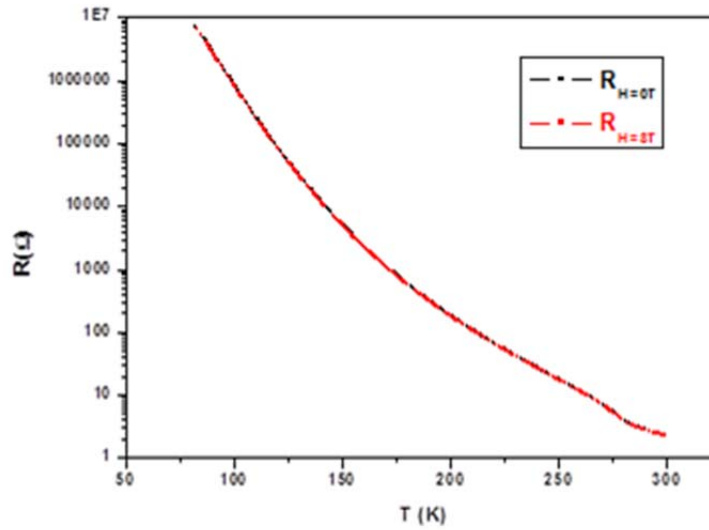


Figura V.76.- Resistencia frente a la temperatura, con presencia y ausencia de campo magnético externo, de la muestra $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Sin embargo, la susceptibilidad AC (ver *inset* figura V.62a) no presenta ningún máximo a esta temperatura que dependa de la frecuencia, lo que descarta la existencia de un estado magnético de tipo vidrio de spin. Teniendo en cuenta la distorsión ortorrómbica, el comportamiento anómalo detectado a 60 K podría estar relacionado con un efecto de *canting* de spin en la estructura magnética.

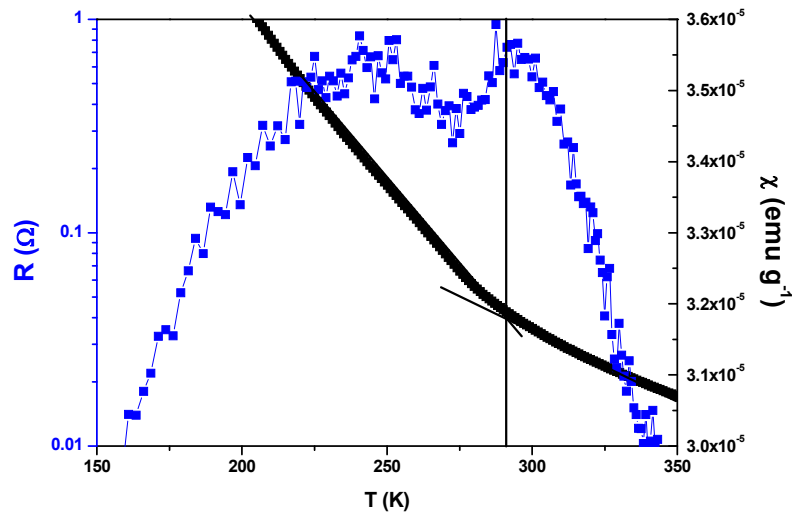


Figura V.77.- Representación conjunta de la resistencia eléctrica y susceptibilidad frente a la temperatura.

El proceso de reducción da lugar a que el estado de OC a 283 K desaparezca y también a una disminución de las fluctuaciones FM a alta temperatura (figura V. 63 a y b). Este comportamiento se puede entender teniendo en cuenta que la introducción de vacantes aniónicas da lugar a la reducción del Mn^{4+} , así como a la transformación de octaedros en pirámides de base cuadrada, rompiéndose las interacciones $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$ de doble canje. En el caso de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$, hay 25% Mn^{4+} y 75% Mn^{3+} mientras que, finalmente, en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{6.25}$ existe Mn^{3+} . En este último caso, ya no es posible la existencia de interacciones de doble canje y se observa un comportamiento AFM. Además, en la región de baja temperatura se observa un aumento de la imanación (figura V.75 y 76). Este aumento está de acuerdo con el mayor porcentaje de Mn^{3+} presente en la muestra a medida que disminuye el contenido en oxígeno. Por lo tanto los datos indican que el comportamiento AFM se refuerza a baja temperatura (figura V.76). Asimismo, a baja temperatura las curvas ZFC y FC (figura V.78) sugieren que, el efecto de *canting* de spin en la estructura magnética también se debe de mantener ya que ambas curvas divergen a temperatura por debajo de 60K.

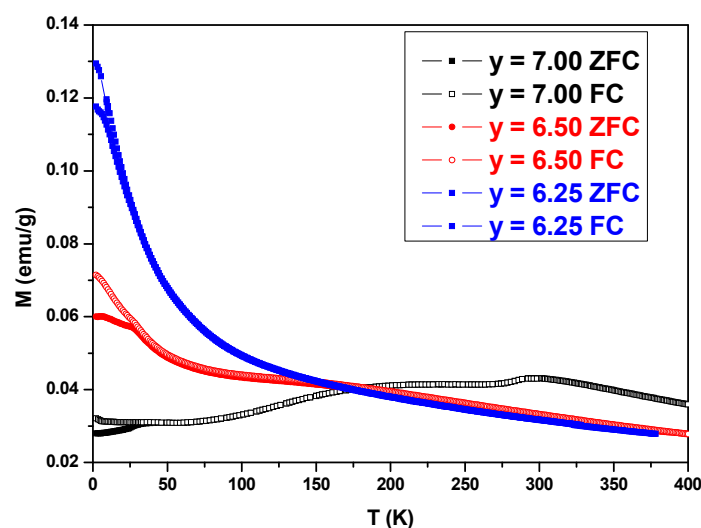


Figura V.78.- Comparación de la imanación (M), frente a la temperatura (T) enfriando en presencia (FC) y ausencia (ZFC) de campo las tres muestras estudiadas.

V.5. Conclusiones

El conjunto de resultados presentados en este capítulo permite concluir que se han estabilizado cuatro nuevas fases reducidas derivadas de los términos de la serie RP $n=2$: $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.5$ y 0.88) y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.5$ y 0.75).

En ambos sistemas, el proceso de reducción es topotáctico, es decir, el esqueleto estructural básico de la fase de partida ($\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$) se mantiene, si bien el mecanismo de reducción es diferente. Efectivamente, en ambas series de compuestos las estructuras pueden describirse a partir del intercrecimiento ordenado de un bloque tipo cloruro sódico y dos bloques derivados del tipo estructural perovskita, presente en las fases de partida. En el caso de los compuestos de Sr, la relación estructural se establece a partir de la eliminación preferencial de átomos de oxígeno de las posiciones apicales que conectan las dos capas de octaedros en la fase perovskita inicial, es decir, en los planos (LaO). El mecanismo de acomodación de vacantes oxígeno en la serie de compuestos de Ca tiene lugar a través de los planos (MnO_2) mediante la eliminación preferencial de átomos de oxígeno a lo largo de las direcciones $[031]$ y $[01\bar{3}]$. Cabe destacar que, mientras que el mecanismo adoptado para la serie de Sr ya es conocido,^[23-28] tal y como se refiere en el apartado 1 de este capítulo, no ocurre lo mismo con la serie de Ca. En este sentido, aunque se ha descrito la acomodación de la deficiencia de oxígeno en el plano (MnO_2) en fases $\text{A}_3\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$, las posiciones oxígeno se eliminan a lo largo de las direcciones $[011]$ y $[01\bar{1}]$ ^{30,35} y no a lo largo de $[031]$ y $[01\bar{3}]$, como en el sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$, lo que pone de manifiesto un nuevo camino de reducción.

Por otra parte, de acuerdo con el proceso de reducción topotáctico, la distribución de los cationes en la posición A de los términos $n=2$ se mantiene en ambos sistemas. En el sistema $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.5$ y 0.88), el La ocupa la posición central del bloque tipo P y el Sr se sitúa en las capas tipo cloruro sódico. En la serie $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.5$ y 0.75), se encuentra una distribución muy parecida con la diferencia de que el exceso de Ca alterna de forma desordenada con el La en los bloques tipo cloruro sódico. En ambos sistemas, el estado de oxidación del Mn varía de forma gradual con la disminución del contenido en oxígeno y está de acuerdo con la composición nominal. Cabe destacar la mayor distorsión observada

en las fases $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.5}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{MnO}_{6.25}$ en las que el estado de oxidación del manganeso es, mayoritariamente, Mn^{3+} .

Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, en ambos casos, la fase de partida, O_7 , presenta interacciones FM, si bien son claramente más débiles en la fase de Ca. Esta situación puede entenderse de acuerdo con la mayor distorsión de la interacción de doble canje $\text{Mn}^{4+}\text{-O- Mn}^{3+}$ del sistema de Ca. Efectivamente, la fase $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ presenta simetría tetragonal ($I4/mmm$), mientras que el $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ muestra simetría ortorrómbica ($Immm$). Las fluctuaciones FM desaparecen en los dos sistemas a medida que disminuye el contenido en oxígeno como consecuencia de la reducción del Mn^{4+} y desaparición de las interacciones de doble canje.

V.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Ruddlesden, P. Popper *Acta Crystallogr.* 11, 541 **(1958)**.
- [2] S. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* 10, 538 **(1957)**.
- [3] G. Rijnders *Nature Materials* 13, 844 **(2014)**.
- [4] T. Nakamura^a, P. Suna, Y. J. Shana, Y. Inaguma^b, M. Itoh^b, I. Kim^b, J.-H. Sohn^b, M. Ikeda^b, T. Kitamura^b, H. Konagaya^b, *Ferroelectrics* 196, 205 **(1997)**.
- [5] P.L. Wise, I.M. Reaney, W.E. Lee, T.J. Price, D.M. Iddles, D.S. Cannell *J. Eur. Ceram. Soc* 21, 1723 **(2001)**.
- [6] C.-H. Lee, N. D. Orloff, T. Birol, Y. Zhu, V. Goian, E. Roca, R. Haislmaier, E. Vlahos, J. A. Mundy, L. F. Kourkoutis, Y. Nie, M. D. Biegalski, J. Zhang, M. Bernhagen, N. A. Benedek, Y. Kim, J. D. Brock, R. Uecker, X. X. Xi, V. Gopalan, D. Nuzhnyy, S. Kamba, D. A. Muller, I. Takeuchi, J. C. Booth, C. J. Fennie, D. G. Schlom, *Nature* 502, 532 **(2013)**.
- [7] J. H. Lee, G. Luo, I. C. Tung, S. H. Chang, Z. Luo, M. Malshe, M. Gadre, A. Bhattacharya, S. M. Nakhmanson, J. A. Eastman, H. Hong, J. Jellinek, D. Morgan, D. D. Fong & J. W. Freeland, *Nature Materials* 13, 879 **(2014)**.
- [8] M. Sera, Y. ,o +, S. Kondoh *, K. Fukuda, M. Sato, I. Watanabe, S. Nakashima, K. Kumagai *Solid State Communications* 69,(8), 851 **(1989)**.
- [9] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, , F. Lichtenberg: *Nature (London)* 372, 532 **(1994)**.
- [10] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Z. Mao, Y. Mori Y. Maeno *Nature* 396, 658 **(1998)**; A. P. Mackenzie, Y. Maeno, *Reviews Modern Physics* 75, **(2003)**.
- [11] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature* 380, 141 **(1996)**.
- [12] J. H. Haeni, C. D. Theis, D. G. Schlom, W. Tian, X. Q. Pan, H. Chang, I. Takeuchi, , X.-D. Xiang. *Applied Physics Letters* 78, 3292 **(2001)**.

- [13] R. G. Palgrave, P. Borisov, M. S. Dyer, S. R. C. McMitchell, G. R. Darling, J. B. Claridge, M. Batuk, H. Tan, H. Tian, J. Verbeeck, J. Hadermann, M. J. Rosseinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (18), 7700 **(2012)**.
- [14] M. Okude, A. Ohtomo, T. Kita , M. Kawasaki *Applied Physics Express* 1 **(2008)**;
L. Yan, H. Niu, C. A. Bridges, P. A. Marshall, J. Hadermann, G. van Tendeloo, P. R. Chalker, M. J. Rosseinsky *Angew. Chem. Int. Ed* 46, 4539 **(2007)**.
- [15] P. D. Battle , D. E. Cox , M. A. Green , J. E. Millburn , L. E. Spring , P. G. Radaelli , M. J. Rosseinsky , , J. F. Vente *Chem. Mater.* 9, 1042 **(1997)**.
- [16] J. Q. Li, Y. Matsui, T. Kimura, , Y. Tokura. *Phys. Rev. B* 57, 3205 **(1998)**.
- [17] I. D. Fawcett, E. Kim, M. Greenblatt, M. Croft, L. A. Bendersky. *Phys. Rev. B* 62, 6485 **(2000)**.
- [18] L. A. Bendersky, R. Chen, I. D. Fawcett, M. Greenblatt. *J. Solid State Chem.* 157, 309 **(2001)**.
- [19] M. A. Green y D. A. Neumann, *Chem. Mater* 12, 90 **(2000)**.
- [20] R. Cortés-Gil, M. Hernando, M. Luisa Ruiz-González, E. Céspedes, C. Prieto, J. M. Alonso, M. Vallet-Regí, A. Hernando , J. M. González-Calbet. *Chem. Eur. J.*, 14, 9038 **(2008)**.
- [21] A. Shahee, R. J. Choudhary, R. Rawat ,N. P. Lalla. *Phys. Status Solidi B* 251, 5, 965 **(2014)**.
- [22] J. M. Alonso, R. Cortés-Gil, L. Ruiz-González, J. M. González-Calbet, A. Hernando, M. Vallet-Regí, M. E. Dávila , M. C. Asensio. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3350 **(2007)**.
- [23] N. Nguyen, L. er-Rakho, C. Michel, J. Choisnet, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* 15, 891 **(1980)**.
- [24] V. Caignaert, N. Nguyen, B. Raveau, *Mater. Res. Bull* 25, 199 **(1990)**.
- [25]. K. Kinoshita, F. Izumi, T. Yamada, H. Asano, *Phys. Rev. B*, 45 (10) 5558 **(1992)**.
- [26]. K. Verbist, O. Milat, B. Van Tendeloo, F. Arrouy, E. J. Williams, C. Rossel, E. Mächler, J.-P Locquet, *Phys. Rev. B* 56, 853 **(1997)**.

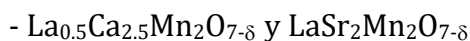
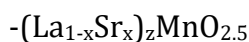
- [27] S. E. Dann, M. T. Weller. *J. Solid State Chem.* 115, 499 **(1995)**.
- [28] S. Lucas, D. Groult, N. Nguyen, C. Mitchel, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 29, 399 (102), 20 **(1993)**.
- [29] B. M. Sarjeant, K. B. Greenwood, K. R. Poeppelmeier, H. Zhang, P. A. Salvador, T. Mason, L. D. Marks, *Chem. Mater.* 8, 2792 **(1996)**.
- [30] M. E. Leonowicz, K. R. Poeppelmeir, J. M. Longo, *J. Solid State Chem.* 44, 89 **(1982)**.
- [31] V. Caignaert, J. Magn. Magn. Mater 1666, 117 (1997)) y $\text{CaMnO}_{2.5}$ (K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo W. B. Yelon, *J. Solid State Chem.* 45, 71 **(1982)**.
- [32] J. F. Mitchell, J. E. Millburn, M. Medarde, S. Short D. Jorgensen *J. Solid State Chem.* 141 (2), 599 **(1998)**.
- [33] L. J. Gillie, A. J. Wright, J. Hadermann, G. Van Tendeloo, Greaves *J. Solid State Chem.* 175, 188 **(2003)**.
- [34] L. J. Gillie, A. J. Wright, J. Hadermann, G. Van Tendeloo, C. Greaves *J. Solid State Chemistry* 167, 145 **(2002)**.
- [35] M. A. Hayward, *Chem. Mater.* 18, 321 **(2006)**.
- [36] P. D. Battle, M. A. Green, N. S. Laskey, J. E. Millburn, P. G. Radaelli, M. J. Rosseinsky, S. P. Sullivan, J. F. Vente, *Phys. Rev. B* 54, 15967 **(1996)**.
- [37] J. E. Millburn, J. F. Mitchell D. N. Argyriou, *Chem. Commun.* 1390 **(1999)**.
- [38] J. B. A. A. Elemans, B. Van Laar, K. R. Van Der Veen, B. Loopstra, *Journal Solid State Chemistry* 3, 238 **(1971)**.
- [39] W. S. Fyfe, *Nature*, 121, 190 **(1949)**.
- [40] H. El Shinawi, A. Bertha, J. Hadermann, T. Herranz, B. Santos, J.F. Marco, F.J. Berry, C. Greaves, *Journal Solid State Chemistry* 183, 1347 **(2010)**.

- [41] T. Kimura, R. Kumai, Y. Tokura, J. Q. Li, Y. Matsui, *Phys. Rev. B* 58, 11081 **(1998)**.
- [42] D. N. Argyriou, H. N. Bordallo, B. J. Campbell, A. K. Cheetham, D. E. Cox, J. S. Gardner, K. Hanif, A. dos Santos, G. F. Strouse, *Phys. Rev. B*, 61, 15269 **(2000)**.
- [43] T. Ogasawara, T. Kimura, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 63, 113105 **(2001)**.
- [44] M Kubota, H Fujioka, K Ohoyama, K Hirota, Y Moritomo, H Yoshizawa, Y Endoh, *J. Phys. Chem. Solids* 60, 1161 **(1999)**.
- [45] C. D. Ling, J. E. Millburn, J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, J. Linton, H. N. Bordallo, *Phys. Rev B*, 62, 15096 **(2000)**.
- [46] Qing'An Li, K. E. Gray, H. Zheng, H. Claus, S. Rosenkranz, S. Nyborg Ancona, R. Osborn, J. F. Mitchell, Y. Chen, J. W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* 98, 167201 **(2007)**.
- [47] J.-S. Lee, C.-C. Kao, C. S. Nelson, H. Jang, K.-T. Ko, S. B. Kim, Y. J. Choi, S.-W. Cheong, S. Smadici, P. Abbamonte, J.-H. Park, *Phys. Rev. Lett.* 107, 037206 **(2011)**.
- [48] G. Q. Gong, C. L. Canedy, Gang Xiao, J. Z. Sun, A. Gupta, W. J. Gallagher, *J. Appl. Phys.* 79, 4538 **(1996)**.
- [49] R. Cortés-Gil, L. Ruiz-González, J. M. Alonso, M. García-Hernández, A. Hern,o, J.M. González-Calbet, *Chem. Mater* 24, 2519 **(2012)**.
- [50] M. V. Lobanov, M. Greenblatt, E. Caspi, J. D. Jorgensen, D. V. Sheptyakov, B. H Toby, C. E Botez, P. W. Stephens, *J. Phys. Condens. Matter* 16, 5339 **(2004)**.
- [51] L. A. Bendersky, I. D. Fawcett, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* 16, 5304 **(2004)**.
- [52] I. D. Fawcett , J. E. IV, M. Greenblatt, M. Croft, K. V. Ramanujachary, *Chem. Mater.* 10, 3643 **(1998)**.
- [53] T. Negas, R. S. Roth, *J. Solid State Chem.* 1, 409 **(1970)**.
- [54] Li. Rørmark, A. Beate, M. Kjell, W. Svein, S. T. Grande, *Chem. Mater.* 13 (11), 4005 **(2001)**.

[55] H. T. Stokes , D. M. Hatch, "FINDSYM: Program for Identifying the Space Group Symmetry of a Crystal." *J. Appl. Cryst.* 38, 237-238 **(2005)**.

VI. Conclusiones Generales

En esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo el estudio microestructural, mediante microscopia electrónica y otras técnicas difractométricas y espectroscópicas asociadas, de óxidos complejos de Mn con interés desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas y magnéticas. En concreto, el uso combinado de técnicas avanzadas de imagen y de espectroscopia EELS en un microscopio electrónico con corrector de aberración en sonda ha permitido establecer cómo se acomodan las variaciones de composición tanto en la subred aniónica como catiónica en tres sistemas relacionados con el tipo estructural perovskita:



A continuación, se resumen los aspectos más relevantes de la investigación realizada para cada uno de estos sistemas.

Sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x=0.9$

1.- Se han identificado **columnas aisladas de átomos de La, Ca y Mn** en las posiciones A y B de la perovskita, respectivamente, a partir de las imágenes HAADF y de la espectroscopia EELS en modo espectro-imagen.

2.- Como consecuencia de este estudio se ha establecido la presencia de **heterogeneidad química intrínseca a nivel atómico** en la fase de composición promedio $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, es decir, en la región del diagrama de fases de la disolución sólida $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ de bajo contenido en Ca. Esta heterogeneidad química consiste en la existencia de columnas atómicas con distinto contenido en La y Ca y en la localización de, por una parte, Mn^{3+} en entornos con mayor contenido en La y, por otra, de Mn^{4+} en entornos con un porcentaje relativamente alto de Ca.

3.- La localización observada constituye la **confirmación experimental del modelo de atracción de huecos** que explica la formación de los *clusters* FM nanométricos propuestos por diversos autores en la bibliografía.

4.- Se refuerza el papel de la química en el comportamiento eléctrico y magnético de fases que tradicionalmente se han considerado químicamente homogéneas en la literatura. Además, se muestra que **el papel del Ca en estos sistemas no se limita meramente a proporcionar Mn^{4+}** sino que también actúa como atractor de estos huecos constituyendo el origen de la inhomogeneidad química mencionada. La atracción entre los iones divalentes y los huecos es la clave de un mecanismo sencillo que puede ser crucial para comprender la separación de fases y nanoclusters y, por consiguiente, su comportamiento eléctrico y magnético. Este efecto atractor no ha sido considerado en ninguna de las aportaciones teóricas publicadas hasta el momento.

Sistema $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{MnO}_{2.5}$

1.- Se ha puesto de manifiesto la presencia de **defectos extensos tipo cloruro sódico**, que intercrecen de forma desordenada en una matriz tipo perovskita, de distinta composición: $(\text{La,Sr})\text{O}$ y MnO .

2.- Se ha establecido que el **origen de estos defectos está relacionado tanto con la deficiencia aniónica como con la diferente relación La/Sr** con respecto a la fase de composición $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{La/Sr} \neq 1$) y no, como en principio cabría esperar, con la deficiencia catiónica. Efectivamente, los defectos estudiados aparecen tanto en las fases con vacantes catiónicas ($\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.47}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_3$) como en la fase de composición $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_3$ en la que la subred catiónica B está completa.

3.- El intercrecimiento de bloques tipo perovskita (ABO_3) ($\text{A}=\text{La, Sr}$; $\text{B}=\text{Mn}$) y cloruro sódico (AO) conduce a la formación de unidades estructurales correspondientes al término $n=1$ de la serie Ruddlesden-Popper (A_2BO_4) que, al mismo tiempo, alternan con los bloques cloruro sódico de composición MnO . **La presencia de ambos bloques, A_2BO_4 y BO , justifica la estequiometría $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$** promedio existente.

4.- **El mecanismo de reducción tiene lugar a través de la formación de planos MnO** ya que dichos bloques pueden describirse a partir de octaedros $[\text{MnO}_6]_o$ que comparten aristas, por lo que la disminución del contenido en oxígeno se justifica cuando parte de los octaedros $[\text{MnO}_6]_o$ que comparten vértices, en la fase

perovskita original, pasan a compartir aristas en los bloques MnO de la fase reducida.

5.-El conjunto de datos experimentales descrito permite proponer un **mecanismo de acomodación de vacantes oxígeno**, a través de la formación de planos MnO tipo cloruro sódico, **diferente** tanto al que tiene lugar en una muestra con la misma composición aniónica y relación catiónica La/Sr=1, es decir $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{2.5}$, como a cualquiera de los descritos en la bibliografía en sistemas relacionados.

Sistemas Ruddlesden-Popper: $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$

1.- En ambos sistemas, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$, se ha puesto de manifiesto que es posible disminuir el contenido en oxígeno manteniéndose el esqueleto estructural del término $n=2$, por lo que el **proceso de reducción es topotáctico**.

2.- En el sistema con **La y Sr** en las posiciones A, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$, **el mecanismo de reducción tiene lugar a través de las posiciones de los oxígenos apicales** que conectan los octaedros MnO_6 del bloque tipo perovskita.

3.- En el sistema de **La y Ca**, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$, la **acomodación de vacantes oxígeno se produce en el plano $[\text{MnO}_2]$** a través de la eliminación preferente de átomos de oxígeno a lo largo de las direcciones $[031]$ y $[0\bar{1}3]$.

4.- En ambos sistemas se han detectado **fenómenos de orden-desorden en la ocupación de las posiciones A**. En las fases $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$, el La y Sr se distribuyen de forma ordenada: el La en la posición central del bloque P (ABO_3) y el Sr en los bloques tipo cloruro sódico (AO). En las fases $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$, como quiera que solo hay 0.5 átomos de La por fórmula unidad, además de La en la posición central del bloque P también hay Ca, dando lugar a una distribución al azar de La y Ca en dichas posiciones. De nuevo, como en las fase de Sr, las posiciones A del bloque tipo cloruro sódico (A) están siempre ocupadas por Ca.

5.- **El estado de oxidación del Mn disminuye de forma gradual** en ambos sistemas de acuerdo con el menor contenido en oxígeno dando lugar a una explicación racional del comportamiento eléctrico y magnético observado.

ANEXO-I. Equipos utilizados y condiciones de trabajo

Anexo-I.1. Resumen de técnicas de caracterización composicional utilizadas.

A-I.1.1. Técnicas de caracterización composición catiónica

MICROSONDA JEOL Superprobe JXA-8900M

Microsonda equipada con un espectrómetro de rayos X de dispersión de longitudes de onda (wavelength-dispersive spectrometer, WDS) modelo "Super Probe" JEOL 8900M con cinco espectrómetros (cinco canales) de dispersión de longitud de onda, aplicando un voltaje de 20 kV y una corriente de 50 μ A sobre un diámetro de 5-10 μ m de la muestra. Se obtiene un análisis cualitativo con estimación semi-cuantitativa.

A-I.1.2. Técnicas de caracterización composición aniónica

ELECTROBALANZA CAHN D-200

El contenido en oxígeno de las muestras se determinó por reducción con H₂ puro o con una mezcla H₂/He en atmósfera estática (presiones inferiores a la atmosférica), hasta dar lugar a compuestos con estequiometría definida (óxidos y/o metales) en una balanza CAHN D-200 con salida digital controlada por ordenador en horno vertical, sistema de vacío y un sistema de introducción de mezcla de gases.

Por un lado el sistema de vacío permite alcanzar una presión de 10⁻² mbar en el interior del tubo de reacción. La entrada de gases al sistema termogravimétrico se regula mediante una válvula de aguja, y la presión de gas introducida en el mismo se mide con un medidor tipo BOURDON. Aproximadamente 100 mg de muestra se calientan a una velocidad constante de 6 °C/min hasta una temperatura máxima de 950 °C en una atmósfera de 400 mbar H₂/100 mbar He hasta obtener una pérdida de masa constante. En estas condiciones, el error máximo en la determinación de la estequiometría de oxígeno es $\pm 5 \cdot 10^{-3}$. respecto a la estequiometría, de la muestra de aproximadamente 100 mg de masa.



Figura AI.1.- Imagen de la Balanza Cahn D-200 utilizada.

Anexo-I.2. Resumen de técnicas de caracterización estructural: Difracción de rayos X y Difracción de Neutrones

Difracción de rayos X

La caracterización de los compuestos policristalinos por difracción de rayos X se ha llevado a cabo en diferentes equipos, en el Centro de Ayuda a la Investigación (CAI) de DRX de la Universidad Complutense de Madrid. Se han usado los siguientes equipos:

Los análisis de rutina se han realizado en dos equipos:

Difractómetro de polvo Siemens D-5000 con radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito para las medidas de rutina. Las condiciones de trabajo fueron de 45 kV y 30 mA. La medida de las intensidades observadas se realizó barriendo entre $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de recogida de impulsos de entre 1 y 4 s/paso.

Difractómetro X' PERT-MPD vs. 3.9D con unas condiciones de medida de 45 kV de tensión y 40 mA de intensidad. Los diagramas de difracción de rayos X se recogieron para valores de 2θ entre 5 y 80° , con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de recogida de 0.8 y 4 s por paso.

La caracterización estructural final de las muestras se ha llevado a cabo en un difractómetro multipropósito **PANalytical X'Pert PRO ALPHA1**

El Difractómetro X'Pert PRO MPD de Panalytical, con radiación $K\alpha_1+K\alpha_2$ o $K\alpha_1$, consta de un tubo de cobre LFF ("Long Fine Focus") trabajando a 45 kV y 40 mA. Está equipado con un monocromador primario de germanio 111 y un detector rápido X'Celerator con tecnología RTMS sensible a posición, con apertura angular de medida de 2.122° , trabajando en modo barrido. La medida de las intensidades observadas se realizó barriendo entre $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$, con tamaño de paso de 0.017 a 0.033° y 100 s por paso. El refinamiento de las posiciones cristalográficas se realizó mediante el método Rietveld1 usando el programa de cálculo FULLPROF. (Rodríguez-Carvajal, J. Phys. B, 192(1-2), 55. (1993)).



Figura A1.2.- Difractómetro PANalytical X'PERT POWDER utilizado para las medidas de rutina.

Difracción de neutrones

Los experimentos de difracción de neutrones ("Neutron Powder Diffraction", NPD) se realizaron en el Instituto Laue-Langevin (ILL) de Grenoble, Francia. Para los estudios de alta resolución a temperaturas $5\text{ K} < T < 400\text{ K}$ se utilizó el siguiente equipo: ▀ Difractómetro de polvo de alta resolución D2B, con una longitud de onda de 1.594 \AA , en este equipo el detector barre desde 0° hasta 160° con un tamaño de paso de 0.05° . Los datos de difracción se analizaron por el método Rietveld1 usando el programa de cálculo FULLPROF.

Anexo-I.3. Resumen microscopios electrónicos utilizados en esta tesis

En este trabajo se han utilizado distintos equipos pertenecientes a la ICTS Los equipos utilizados para adquisición de espectros e imágenes a lo largo de este trabajo han sido:

- **Microscopio JEOL JEM 2100**, con tensión de aceleración de 200 KV y filamento de LaB₆. Está equipado con un portamuestras goniométrico con entrada lateral que permite doble inclinación de hasta un máximo de $\pm 30^\circ$. Tiene un poder de resolución entre puntos de 0.25 nm. El microscopio tiene incorporado un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X LINK ISIS 300. Este microscopio se ha utilizado tanto para el estudio del espacio recíproco a través de la adquisición de diagramas SAED como para el análisis por EDS de los cristales estudiados.
- **Microscopio JEOL JEM 300 FEG**, con tensión de aceleración de 300 KV y fuente de emisión de campo tipo Schottky. Está dotado de portamuestras goniométrico con entrada lateral que permite doble inclinación hasta un máximo $\pm 25^\circ$. Tiene un poder de resolución de 0.17 nm en modo TEM y 2.7 nm en modo STEM. El microscopio está equipado con un sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford LINK modelo EXL y un espectrómetro EELS modelo ENFINA con resolución en energía de 1.3 eV. Este microscopio se ha utilizado fundamentalmente para la obtención de imágenes de alta resolución.
- **Microscopio JEOL JEM ARM 200 cFEG**, con tensión de aceleración de 200 kV y fuente de emisión de campo de cátodo frío. El microscopio está equipado con un corrector de aberración esférica CEOS de simetría hexapolo en la lente condensadora. Alcanza una resolución de 0.078 nm en modo STEM. Cuenta con un sistema de cuatro detectores de campo oscuro y campo claro: 2 detectores ADF (Jeol y Gatan), 2 detectores BF (Jeol y Gatan) y posibilidad de trabajar en modo ABF utilizando un detector BF, una apertura de campo claro y el beam stopper para bloquear la parte central de la intensidad del detector de BF. Está dotado de portamuestras

goniométrico con entrada lateral y doble giro de $\pm 20^\circ$. El microscopio se complementa con un sistema de microanálisis por dispersión de rayos SDD OXFORD y un espectrómetro EELS tipo Quantum GIF.



Figura A-I.3.- Imagen del Microscopio JEOL JEM ARM 200 cFEG.

Anexo-I.3.1. Resumen de condiciones de trabajo utilizadas en el microscopio JEOL JEM ARM 200CFEG en esta tesis

Capítulo III

El microscopio ARM 200 cFEG, en este capítulo, se ha utilizado para estudiar del origen de la segregación de fases en la región de bajo dopaje del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Para ello, se ha estudiado, fundamentalmente, la composición $x = 0.1$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ aunque, para una mejor comprensión, también se han analizado las muestras de composición $x=0.0, 0.05$ y 0.5 , a efectos comparativos.

Las técnicas utilizadas en este estudio con resolución atómica han sido:

- i) Imágenes **HAADF** para la identificación de columnas atómicas por contraste en Z

- ii) **Espectro imagen** para: i) el estudio de la composición de las columnas atómicas de La Ca y Mn y ii) estudio del estado local del Mn en entornos químicos diferentes (ricos en La y ricos en Ca) Estudio del estado de oxidación:
- iii) **EELS puntual** para la determinación promedio del estado de oxidación del Mn

En primer lugar se hizo un estudio a los diferentes voltajes en los que puede trabajar el microscopio: 200 KV, 120 KV y 80 kV con objeto de determinar el posible daño del material como consecuencia de la reducción del estado de oxidación del Mn. Este estudio nos llevó a concluir que las muestras a 200 KV claramente se reducen. La reducción se evita al reducir el voltaje. El voltaje óptimo de trabajo fue 120 kV.

A continuación se resumen las condiciones de trabajo utilizadas en la adquisición de imágenes HAADF y de espectros, tanto en modo SI como puntual.

- **IMÁGENES HAADF. Muestras:** LaMnO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Voltaje	120 Kv
Resolución	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$1 \times 10^{-5} \text{pA}$
Longitud de cámara	10 cm
Tiempo de adquisición	38s

- ESPECTRO-IMAGEN para la determinación de la composición de las columnas atómicas: La, Ca y Mn. Muestras: $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Voltaje	120 Kv
Tamaño del pixel	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$9 \times 10^{-6} \text{pA}$
Longitud de cámara	3 cm
Apertura	5 mm
Tiempo de exposición / pixel	0.02 s
Número de frames	1
<i>Binning</i>	130
Dispersión en Energía	0.5 eV
Resolución en energía	0.45 eV
Ángulo de convergencia	18 mrad
Ángulo de colección	20.3 mrad
PCA	4

- ESPECTRO-IMAGEN para la determinación del estado de oxidación local del Mn.

Muestras: $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Voltaje	120 Kv
Tamaño del pixel	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$9 \times 10^{-6} \text{pA}$
Longitud de cámara	3 cm
Apertura	5 mm
DUAL EELS*	a) ZL y HL (510eV) b) LL (510 eV) y HL (800 eV)
Tiempo de exposición / pixel	0.02 s
Número de frames	1
Binning	130
Dispersión en Energía	0.1eV/ pixel
Resolución en Energía	0.5 eV
Ángulo de convergencia	18.0 mrad
Ángulo de colección	20.3 mrad
PCA	4

*DUAL EELS: Se realizaron dos experimentos (a y b) utilizando distintas regiones de alta y baja energía.

Experimento a): se utilizaron dos ventanas de energía, una para la adquisición del **ZL** y otra para la adquisición de las señales **O-K** y **Mn-L_{2,3}**. De este modo, se midió para cada pixel el desplazamiento del ZL durante la adquisición del espectro-

imagen y se corrigió este desplazamiento en cada señal del Mn. De esta manera, se han podido estimar los desplazamientos reales en la señal del Mn relacionados con cambios en el estado de oxidación en función del entorno químico (más o menos rico en La).

Experimento b): se utilizaron de nuevo dos ventanas de energía, una en la región de baja energía (LL) de 510 a 660 eV, permitiéndonos recoger las señales **O-K** y **Mn-L_{2,3}**, y otra en la región de alta energía (HL) de 800 a 860 eV, en la que aparece la señal **La-M_{4,5}**. De esta forma, se obtienen de forma simultánea los mapas químicos del O y del La pudiéndose establecer una relación directa entre el estado de oxidación del Mn (obtenido a partir de la diferencia en la posición del pre-pico y primer pico del borde K del oxígeno) y su entorno químico (posición A de la perovskita). Este experimento se realizó para la muestra de composición $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$.

- EELS puntual para la determinación del estado de oxidación promedio Mn.

Muestras: $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Voltaje	120 Kv
Tamaño del pixel	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$9 \times 10^{-6} \text{pA}$
Longitud de cámara	3 cm
Apertura	5 mm
DUAL EELS	ZL (0.0 eV) y HL (510 eV)
Tiempo de exposición / pixel	HL: 1 s ZL: $5 \times 10^{-4} \text{s}$
Número de frames	10
Dispersión en Energía	0.05 eV/ pixel
Resolución en Energía	0.45 eV
Ángulo de convergencia	18.0 mrad
Ángulo de colección	20.3 mrad

Capítulo IV

El microscopio ARM 200 cFEG, en este capítulo, se ha utilizado para estudiar del origen químico de los defectos estructurales observados cuando en la fase $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ se introducen tanto vacantes aniónicas como cationicas.

Para realizar este estudio han sido necesarias las siguientes técnicas:

- i) **HAADF** para confirmar el origen composicional de los defectos observados.
- ii) **Espectro-imagen** para determinar de manera inequívoca la composición de los defectos.
- iii) **ABF** para estudiar la subred aniónica y entender cómo se produce la acomodación de las vacantes oxígeno en la fase $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$

A continuación se resumen las condiciones de trabajo utilizadas en la adquisición de imágenes HAADF, ABF y SI.

IMÁGENES HAADF. Muestra $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$

Voltaje	200 Kv
Resolución	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	1.5×10^{-5}
Longitud de cámara	10 cm

IMÁGENES ABF y HAADF adquiridas simultáneamente. Muestra $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$

Voltaje	200 Kv
Resolución	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$1.5 \times 10^{-5} \text{pA}$
Longitud de cámara	6 cm

Estás condiciones son comunes para las imágenes ABF y HAADF. Además, para la adquisición de la imagen ABF se consigue la detección anular bloqueando el haz central con el *beam stopper* e introduciendo la apertura de BF de 3 mm.

- ESPECTRO-IMAGEN para la determinación de la composición de las columnas atómicas: La, Sr y Mn. Muestra $\text{La}_{0.56}\text{Sr}_{0.44}\text{MnO}_{2.5}$

Voltaje	200 Kv
Tamaño del pixel	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$9 \times 10^{-6} \text{ pA}$
Longitud de cámara	3 cm
Apertura	5 mm
Tiempo de exposición / pixel	0.02 s
Número de frames	1
Binning	130
Dispersión en Energía*	a) 0.25 eV b) 1 eV
Resolución en energía	0.45 eV
Ángulo de convergencia	18 mrad
Ángulo de colección	20.3 mrad
PCA	6 componentes

* Se realizaron experimentos utilizando dos valores de dispersión en energía:

Experimento a) Se utilizó una dispersión en energía de 0.25 eV con objeto de obtener el mapa químico correspondiente a las señales: La-M_{4,5}, Mn-L_{2,3} y O-K. De este modo, el espectro suma incluye la región de 490-1002 eV. En este margen de energía, no es posible obtener el mapa químico del Sr cuya señales SrM_{4,5} y Sr-L_{2,3} aparecen a 133 eV y 1940 eV respectivamente. La señal, de baja energía, SrM_{4,5} es muy ruidosa por lo que optamos por adquirir el borde Sr-L_{2,3} para lo que fue necesario utilizar una dispersión en energía de 1 eV

Experimento b) Se utilizó una dispersión en energía de 1 eV con objeto de obtener el mapa químico simultáneo de los tres cationes: La, Sr y Mn.

Capítulo V

El microscopio ARM 200 cFEG, en este capítulo, se ha utilizado para estudiar la distribución tanto de las posiciones catiónicas A (La/Ca por una parte y La/Sr por otra) así como de las posiciones aniónicas en fases de composición $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{MnO}_{7-\delta}$

Para realizar este estudio han sido necesarias las siguientes técnicas:

- i) **HAADF** para estudiar la distribución La/Sr y La/Ca.
- ii) **Espectro-imagen** para confirmar la composición de las posiciones A
- iii) **ABF** para estudiar la acomodación de las vacantes oxígeno
- iv) **EELS puntual** para determinar el estado de oxidación promedio en cada muestra.

- IMÁGENES HAADF para las muestras $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$

Voltaje	200 Kv
Resolución	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$1.5 \times 10^{-5} \text{pA}$
Longitud de cámara	10 cm

- IMÁGENES ABF y HAADF adquiridas simultáneamente $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-8}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-8}$

Voltaje	200 Kv
Resolución	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$1.5 \times 10^{-5} \text{pA}$
Longitud de cámara	6 cm

- ESPECTRO-IMAGEN para la determinación de la composición de las columnas atómicas: La, Ca, Sr y Mn: $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-d}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-d}$

Voltaje	200 Kv
Tamaño del pixel	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$9 \times 10^{-6} \text{pA}$
Longitud de cámara	3 cm
Apertura	5 mm
Tiempo de exposición / pixel	0.02 s
Número de frames	1
Binning	130
Dispersión en Energía*	a) 0.25 eV b) 1 eV
Resolución en energía	0.45 eV
Ángulo de convergencia	18 mrad
Ángulo de colección	20.3 mrad
PCA	6 componentes

* Para la serie $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ se utilizó dispersión en energía de 0.25 eV (Ca-L_{2,3} (350 eV), O-K (530 eV), Mn-L_{2,3} (640 eV) y La-L_{4,5} (840 eV) mientras que para las muestras con Sr, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ se utilizó una dispersión en energía mayor 1 eV, necesaria para poder recoger la señal del Sr-L_{2,3} (1940 eV) de forma simultánea con las de La, Mn y O.

- EELS puntual para la determinación del estado de oxidación promedio Mn.

Muestras: $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$

Voltaje	120 Kv
Tamaño del pixel	0.08 nm
Densidad de corriente de emisión	$9 \times 10^{-6} \text{pA}$
Longitud de cámara	3 cm
Apertura	5 mm
DUAL EELS	ZL (0.0 eV) y HL (510 eV)
Tiempo de exposición / pixel	HL: 1 s ZL: $5 \times 10^{-4} \text{s}$
Número de frames	10
Dispersión en Energía	0.05 eV/ pixel
Resolución en Energía	0.45 eV
Ángulo de convergencia	18 mrad
Ángulo de colección	20.3 mrad

